

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Шубникова Елена Викторовна

**СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ОКСИДОВ
СО СМЕШАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ $Sr_{1-y}Ba_yCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$
(M=W, Mo)**

02.00.21 - химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Немудрый Александр Петрович

Новосибирск – 2018

Оглавление

Введение	4
1 Литературный обзор	11
1.1 Структура нестехиометрических перовскитов.....	11
1.2 Перовскитоподобные оксиды на основе кобальтита стронция	15
1.2.1 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF).....	15
1.2.2 Ферроичная природа СКЭП оксидов на основе SCF	20
1.2.3 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF).....	22
1.2.3.1 Модификация BSCF	29
1.3 Кислородный обмен и кислородная проницаемость нестехиометрических перовскитов	30
1.3.1 Диффузия.....	33
1.3.2 Кинетика поверхностных реакций.....	34
1.3.3 Смешанный механизм кислородного транспорта	35
1.3.4 Кислород-проницаемые мембраны на основе СКЭП оксидов.....	36
1.3.4.1 Кислородная проницаемость мембран на основе $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	37
1.3.4.2 Модификация поверхности мембран.....	45
1.3.4.3 Кислородная проницаемость микротрубчатых мембран.....	46
1.4 СКЭП оксиды в качестве электродов для ТОТЭ	52
1.4.1 Катодные материалы	55
Заключение к главе 1	57
2 Объекты и методы исследования	60
2.1 Синтез перовскитоподобных оксидов $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=W, Mo).....	60
2.2 Получение МТ мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ (x=0, 0.05).....	61
2.3 Рентгеновский анализ.....	62
2.4 Мессбауэровская спектроскопия.....	63
2.5 Сканирующая электронная микроскопия и электронная микроскопия высокого разрешения	64
2.6 Определение кислородной стехиометрии	64
2.7 Измерения электропроводности.....	65
2.8 Получение равновесной фазовой диаграммы «3- δ -T-pO ₂ »	65
2.9 Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости дисковых мембран.....	66

2.10	Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости микротрубчатых мембран.....	68
3	Структурные исследования $Sr_{1-y}Ba_yCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ ($M=W, Mo$).....	70
3.1	Исследования фазового состава и микроструктуры $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$ (SCFW _x) ($0.02 \leq x \leq 0.2$).....	70
3.1.1	Высокотемпературные исследования структуры SCFW _x	77
3.2	Структурные исследования образцов $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ (BSCFM _x).....	81
3.2.1	Структурные исследования оксидов на основе BSCFM _x в атмосфере O ₂	85
3.2.2	Высокотемпературные исследования оксидов BSCFM _x	86
3.2.3	Фазовая диаграмма BSCFM ₅	89
	Заключение к 3 главе.....	91
4	Кислородная проницаемость дисковых мембран состава $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.02}W_xO_{3-\delta}$.....	93
	($x=0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$).....	93
4.1	Анализ кислородных потоков SCFW _x дисковых мембран.....	93
4.2	Исследование кислородной проницаемости в атмосфере CO ₂	101
	Заключение к 4 главе.....	103
5	Кислородная проницаемость микротрубчатых мембран на основе BSCFM_x.....	104
	($x=0, 0.05$).....	104
5.1	Моделирование процесса кислородной проницаемости через МТ мембрану.....	106
5.2	Исследования стабильности МТ мембран на основе BSCFM _x	115
	Заключение к 5 главе.....	118
6	Исследования оксидов на основе BSCFM_x в качестве потенциальных катодных материалов.....	120
	Заключение к 6 главе.....	126
	Заключение.....	127
	Выводы.....	130
	Список сокращений и используемых обозначений.....	132
	Список литературы.....	133

Введение

Перовскиты – сложные оксиды состава ABO_3 привлекают внимание исследователей многие годы из-за своих уникальных физико-химических свойств [1]. Высокотемпературная сверхпроводимость [2], магнитосопротивление [3], ферромагнетизм и сегнетоэлектричество [4], каталитическая активность [5], суперионная проводимость [1] и т.д. открывают возможности использования перовскитов в различных перспективных областях, например, в фотоэлементах и солнечных батареях [6-7], устройствах записи информации [8], транспорта на магнитной подушке и т.д.

Кислород-дефицитные перовскиты $ABO_{3-\delta}$ с В катионами переходных металлов (В=Mn, Fe, Co, Ni, Cu), которые могут менять свою степень окисления, что компенсируется изменением кислородной стехиометрии, обладают смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП). Изменение кислородной стехиометрии СКЭП перовскитов при взаимодействии с газовой фазой: $ABO_{3-\delta} + 1/2\delta O_2 \leftrightarrow ABO_3$, а также наличие у них высокой электронной и ионной (кислородной) проводимости позволяет использовать СКЭП перовскиты в качестве обратимых по кислороду электродных материалов, заменяющих дорогостоящую платину в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), кислород-проницаемых мембран и сорбентов, обладающих 100% селективностью по отношению к кислороду, датчиков парциального давления и т.д. Совмещение процессов сепарации кислорода и парциального окисления углеводородов в каталитических мембранных реакторах с помощью кислород-проницаемых мембран из СКЭП перовскитов приводит к 30% снижению затрат на производство синтез газа [9, 10].

Перовскиты состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCF) и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), синтезированные Teraoka и Shao [11, 12], до сих пор являются рекордсменами, с точки зрения транспортных характеристик по кислороду, и представляют большой интерес для их применения в инновационных технологиях. Однако, наличие фазовых переходов, характерных для данных оксидов («перовскит – браунмиллерит» для SCF, «кубический - гексагональный перовскит» для BSCF), ограничивает использование материалов на их основе.

На протяжении многих лет задачей исследователей в данной области является модификация свойств оксидов путем изоморфного замещения структурообразующих ионов в перовскитах состава SCF/BSCF с целью увеличения структурной стабильности и транспортных характеристик материалов.

Один из таких подходов по модификации перовскитоподобных оксидов, разработанный в ИХТТМ СО РАН [13-15], заключается в допировании СКЭП оксидов сегнетоактивными высоко-зарядными катионами B^{5+} (Nb, Ta) и B^{6+} (Mo, W). В основу стратегии заложено представление о перовскитах, как о ферроиках, т.е. о материалах, которые проявляют такие свойства как: ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность. В работах [23-24] показано, что оксиды на основе SCF являются сегнетоэластиками, для которых характерно образование двойников/доменов, размеры которых зависят от кислородной нестехиометрии и концентрации допантов. Введение в структуру СКЭП оксидов на основе SCF/BSCF высоко-зарядных сегнетоактивных катионов может оказывать значительное влияние на микроструктуру соединений, размывать нежелательные фазовые переходы и, таким образом, улучшать транспортные и механические свойства материалов, сохранять целостность изделий из них [16-24].

Целью настоящей работы является разработка новых материалов для кислород-проницаемых мембран и катодов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) путем частичного изоморфного замещения кобальта катионами W^{6+}/Mo^{6+} в перовскитах состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCF) и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF); исследование строения и функциональных свойств материалов состава $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) (SCFW $_x$) и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (BSCFM $_x$).

Для достижения цели были поставлены **следующие задачи**:

1. Синтез и определение фазового состава образцов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$ и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$, определение влияния допантов W^{6+}/Mo^{6+} на фазовые переходы «перовскит – браунмиллерит» и «гексагональный – кубический перовскит» в SCF и BSCF оксидах, соответственно.
2. Исследование кристаллической структуры и микроструктуры образцов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) (SCFW $_x$) и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (BSCFM $_x$). Построение равновесной фазовой диаграммы « $3-\delta - \lg pO_2 - T$ » для материала состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ ($x=0.05$) (BSCFM5).
3. Изучение кислородной проницаемости дисковых мембран состава $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) (SCFW $_x$) в зависимости от давления, температуры и толщины мембраны. Определение лимитирующей стадии кислородного транспорта.

4. Изучение кислородной проницаемости микротрубчатых (МТ) мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05$) (BSCFMx) в зависимости от температуры и давления. Определение лимитирующей стадии кислородного транспорта.
5. Исследование стабильности работы дисковых мембран на основе $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SCFWx) и микротрубчатых мембран $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFMx) в атмосфере CO_2 и режиме термоциклирования.
6. Исследование возможности использования перовскитов на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) в качестве катодных материалов для ТОТЭ; изучение электропроводности и совместимости с материалом электролита.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые были синтезированы и исследованы нестехиометрические перовскиты состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) (SCFWx). Показано, что введение высоко-зарядных катионов W^{6+} в структуру оксида SCF приводит к подавлению фазового перехода «перовскит – браунмиллерит», при этом наблюдаются эффекты наноструктурирования – образования 90–градусных наноразмерных доменов, в которых происходит упорядочение кислородных вакансий с образованием браунмиллерито-подобной структуры.
2. Впервые было показано, что введение высоко-зарядных катионов Mo^{6+} в структуру оксида BSCF приводит к увеличению структурно-фазовой стабильности в окислительных условиях (чистый кислород, $T = 700^\circ\text{C}$) в результате подавления фазового перехода «кубический – гексагональный перовскит». Впервые была получена непрерывная фазовая диаграмма перовскита $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$.
3. Впервые с помощью физико-химических методов (*in situ* и *ex situ* рентгеновская дифракция, Мессбауэровская спектроскопия, микроскопия высокого разрешения) были изучены микроструктурные особенности $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) (SCFWx) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (BSCFMx) перовскитов. Было показано, что введение высоко-зарядных катионов $\text{W}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$ в структуру оксидов SCF и BSCF, соответственно, приводит к эндотаксиальному росту доменов со структурой двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6/(\text{Ba}/\text{Sr})\text{CoMoO}_6$, распределенных в матрице нестехиометрического перовскита с кубической структурой.
4. Впервые была исследована кислородная проницаемость газоплотных дисковых керамических мембран состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) (SCFWx),

определены лимитирующие стадии и энергии активации кислородного транспорта, а также показана стабильность работы дисковой мембраны в атмосфере CO_2 .

5. Впервые была исследована кислородная проницаемость микротрубчатых керамических мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05$). Были получены рекордные кислородные потоки для МТ мембраны на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$; разработана математическая модель, описывающая кислородную проницаемость в МТ мембранах; определена лимитирующая стадия и энергия активации процесса кислородного транспорта.
6. Впервые была показана стабильность работы МТ мембраны на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере CO_2 и в режиме термоциклирования.

Практическая значимость работы:

1. Показано, что новые оксиды состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.05$), обладающие высокой структурной и химической стабильностью, являются перспективными материалами для создания кислород-проницаемых мембран, используемых в процессах сепарации кислорода.
2. Получены микротрубчатые керамические мембраны на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, обладающие рекордными значениями кислородных потоков.
3. Продемонстрировано, что оксиды состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ являются перспективными катодными материалами для ТОТЭ.

Методология и методы исследования:

Для выполнения поставленных задач были использованы следующие методы исследования:

1. Синтез исследуемых образцов состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) (SCFW_x) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (BSCFM_x) проводили керамическим методом из оксидов металлов, карбоната стронция и нитрата бария.
2. Микротрубчатые мембраны состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05$) были приготовлены с помощью метода фазовой инверсии.
3. Исследования фазового состава и кристаллической структуры полученных соединений проводили с помощью метода рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 Advance, а также с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на электронном микроскопе JEM-2010.

4. Изучение структуры ближнего порядка, координации атомов и степени окисления ионов железа в образцах на основе SCFW_x проводили с помощью метода Мессбауэровской спектроскопии (с использованием установки NZ-640/2 (ВНП)).
5. Содержание кислорода в оксидах на основе SCFW_x и BSCFM_x определяли с помощью метода йодометрического титрования.
6. Удельную электропроводность образцов BSCFM_x измеряли на воздухе с использованием четырех-электродной схемы с помощью метода Ван дер Пау.
7. Исследования кислородной проницаемости дисковых мембран на основе SCFW_x были выполнены в кварцевом реакторе. Различные соотношения газов формировали с помощью газового смесителя УФПГС-4.
8. Исследования кислородной проницаемости МТ мембран проводили в специально разработанном реакторе. Эксперимент осуществляли с помощью прямого нагрева МТ мембран пропусканием через них переменного электрического тока.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Фазовый состав, строение и микроструктура новых мембранных материалов SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-δ} (0.02 ≤ x ≤ 0.1) и Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.15).
2. Стабилизация кубической структуры нестехиометрических SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} и Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} перовскитов при частичном изоморфном замещении кобальта высоко-зарядными катионами W/Mo⁽⁶⁺⁾, в том числе в атмосфере, содержащей CO₂.
3. Зависимость кислородных потоков через дисковые мембраны состава SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-δ} (x=0.02, 0.03, 0.05) и микротрубчатые мембраны состава Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-δ} (x=0, 0.05) от температуры и парциального давления кислорода.
4. Факторы, контролирующие кислородный транспорт в дисковых SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-δ} (x=0.02, 0.03, 0.05) и микротрубчатых Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-δ} (x=0, 0.05) мембранах.

Апробация работы.

Результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались на следующих всероссийских и международных конференциях: IV International conference Fundamental bases of mechanochemical technologies (Novosibirsk, 2013); 11 International conference on Catalysis in membrane reactors (Porto, Portugal, 2013); Школа-конференция

молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2013); 52^я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2014); 2^я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2013); 9^й семинар СО — УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение» (Новосибирск, 2014); VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014» (Санкт-Петербург, 2014); 2^я Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с молодежным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015); 53^я Международная научная студенческая конференция МНСК–2015 (Новосибирск, 2015); 3^я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2015); Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2015 (Новосибирск, 2015); 1^я Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (Казань, 2015); 2^я Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015); 13^е совещание с международным участием “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 2016); 12th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (Kaunas, Lithuania, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); 3^я Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017); 21th International conference «Solid State Ionics» (Padova, Italy, 2017); XI Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ-2017) (Новосибирск, 2017); Международная конференция «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2018); V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, 2018).

Диссертационная работа выполнена в лаборатории химического материаловедения Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№13-03-00737, №14-03-31240, №14-29-04044, №18-03-00485), Интеграционных программ Сибирского отделения РАН (проекты № 104, №34), Гранта Президента РФ для государственной поддержки

ведущих научных школ РФ № НШ-2938-2014-3, Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» (№ 24.47), П.2, Гранта РФФИ №18-13-00059.

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором был выполнен синтез новых материалов, обработка дифракционных экспериментов исследования химической стабильности материалов в различных атмосферах, исследования морфологии дисковых и микротрубчатых мембран с помощью сканирующей электронной микроскопии, исследования кислородной проницаемости дисковых и микротрубчатых мембран. Автор принимал участие в дифракционных экспериментах, в обработке мессбауэровских спектров, обработке данных электронной микроскопии высокого разрешения, получении данных и построении фазовой диаграммы. Разработка модели кислородного транспорта МТ мембран была проведена совместно с С.Ф. Бычковым. Автору принадлежат обобщение результатов работы и формулирование основных выводов.

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 27 работ, в том числе, 5 статей в рецензируемых изданиях и 22 тезиса докладов российских и международных конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка сокращений и используемых обозначений и списка литературы. Материал изложен на 144 страницах и содержит 96 рисунков, 11 таблиц и список литературы из 124 ссылок.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Немудрому А.П. за руководство и обсуждение полученных результатов, а также сотрудникам лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН Брагиной О. А., Бычкову С. Ф., Попову М. П., Булиной Н. В., Гайнутдинову И. Э., Нифталиевой Н. В. за помощь в проведении экспериментальных работ и поддержку.

1 Литературный обзор

1.1 Структура нестехиометрических перовскитов

Кристаллическая структура кубических перовскитов с общей формулой ABO_3 может быть описана несколькими способами:

1. Большеразмерные A^{2+} катионы занимают углы $(0\ 0\ 0)$ элементарной кубической ячейки, малоразмерные B^{4+} катионы располагаются в центре куба $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, а ионы кислорода находятся в центре граней $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0; \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}; 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ (см. рисунок 1). Такая идеальная кристаллическая структура перовскита относится к пространственной группе $Pm\bar{3}m$;

2. Удобно структуру перовскита описывать в координационных полиэдрах - системой связанных через вершины октаэдров BO_6 , между которыми расположены большеразмерные катионы A, (см. рисунок 2);

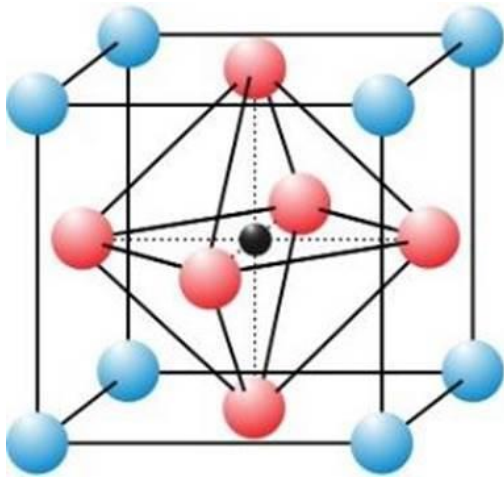


Рисунок 1 – Структура кубического перовскита

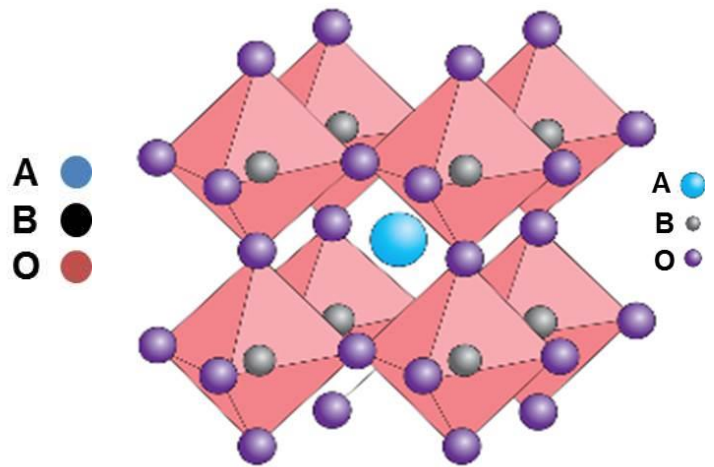


Рисунок 2 – Структура кубического перовскита в координационных полиэдрах [25]

3. Используя принцип плотнейших упаковок структура перовскита может быть представлена как упаковка AO_3 слоев, между которыми в октаэдрических пустотах располагаются B-катионы. Разное взаимное расположение слоев AO_3 приводит к возникновению двух типов перовскитов: кубических с последовательностью слоев $abcabc$; и гексагональных с последовательностью $abab$. Кубическая плотнейшая упаковка

образуется анионами кислорода O, в которой $\frac{1}{4}$ часть анионов заменена A-катионами, а B-катионы занимают $\frac{1}{4}$ часть октаэдрических пустот между слоями.

Кристаллическая структура перовскита с общей формулой ABO_3 реализуется в тех случаях, когда размеры катиона B^{4+} позволяют ему занимать октаэдрическое положение в кубической решетке, а катион A^{2+} близок по размерам к аниону кислорода. Чтобы определить устойчивость кубической структуры перовскита, как правило, используют фактор толерантности Гольдшмидта, который рассчитывают по формуле (1.1) [26]:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.1)$$

где R – ионные радиусы катионов A, B и аниона кислорода. Следует отметить, что структура кубического перовскита сохраняется при значениях $0.8 \leq t < 1$; при $t > 1$ реализуется гексагональная симметрия (см. рисунок 3); для $t < 0.8$ характерно образование ромбоэдрической или ромбической симметрии.

В том случае, если степень окисления A и B катионов меняется, возникает кислородная нестехиометрия $ABO_{3-\delta}$, где параметр δ указывает на отклонение от идеального состава и зависит от степени окисления A и B катионов. Искажения структуры перовскита $ABO_{3-\delta}$, а также различные виды полиэдров (BO_6 , BO_5 , BO_4) и их стыковки приводят к большому многообразию структур перовскитоподобных оксидов.

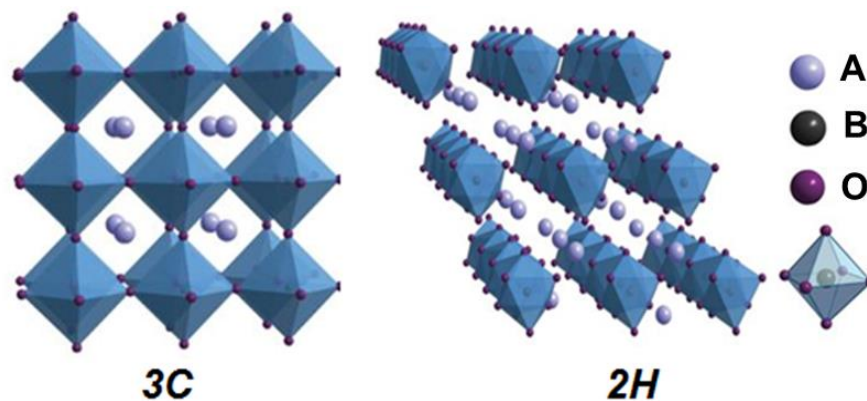


Рисунок 3 – Кристаллические структуры кубического перовскита (3C) и гексагонального перовскита (2H) в координационных полиэдрах [27]

Структура *браунмиллерита* реализуется при кислородной стехиометрии $ABO_{2.5}$ и может быть представлена, как структура кубического перовскита, в которой кислородные

вакансии локализованы в каждом втором слое, формируя цепи VO_4 тетраэдров (см. рисунок 4). При этом соотношение размеров элементарной ячейки между ромбической структурой браунмиллерита и кубической структурой перовскита описывается следующими соотношениями: $a \sim \sqrt{a}$, $b \sim 4a$, $c \sim \sqrt{a}$. Различное пространственное расположение тетраэдрических цепей приводит к формированию таких пространственных групп симметрии, как $Imma$, $I2mb$, $Pnma$.

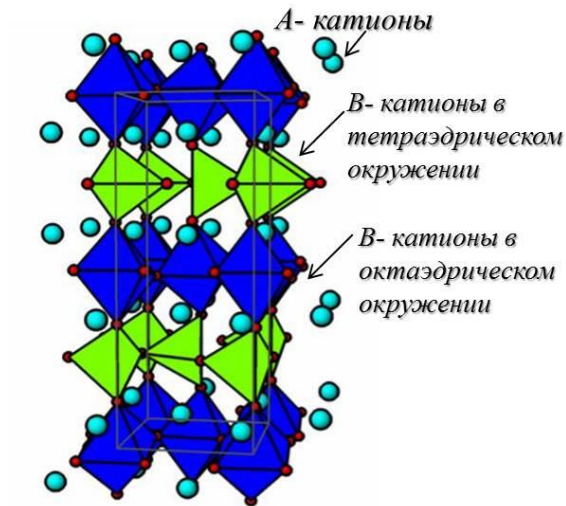


Рисунок 4 – Структура браунмиллерита
в виде полиэдров

Двойные перовскиты имеют общие формулы: $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, и $\text{AA}'\text{V}_2\text{O}_6$, (см. рисунки 5–6). Соединения $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ (см. рисунок 5) имеют кубическую F -центрированную ячейку с удвоенным параметром, где ионы B и B' чередуются в трех направлениях так, что каждый VO_6 октаэдр связан с шестью $\text{B}'\text{O}_6$ октаэдрами и наоборот [28]. Во втором случае (см. рисунок 6) двойные перовскиты с общей формулой $\text{AA}'\text{V}_2\text{O}_6$ имеют структурный тип $\text{LnVaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Кристаллическая структура этих сложных оксидов состоит из чередующихся слоёв, содержащих либо только редкоземельный металл, либо только щелочноземельный. Вследствие этого, элементарная ячейка $\text{LnVaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ удвоена вдоль оси c , по сравнению с ячейкой кубического перовскита, в структуре которого эти атомы случайно распределены по A -позициям [29].

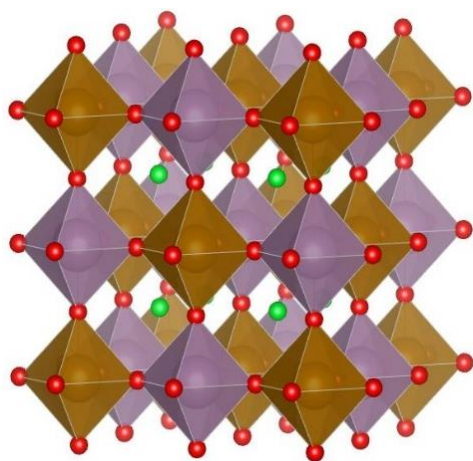


Рисунок 5 – Кристаллическая структура двойных перовскитов типа $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [30]

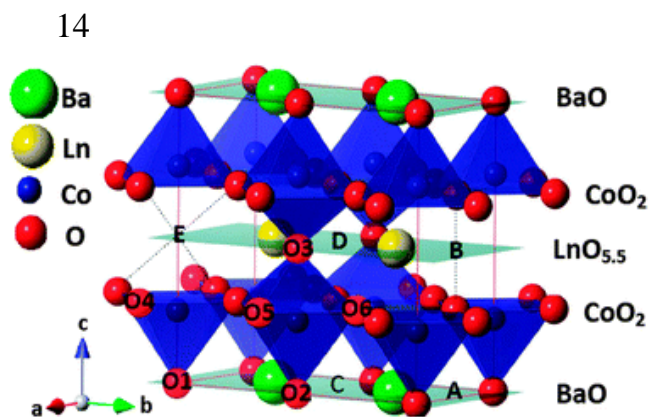


Рисунок 6 – Кристаллическая структура типа $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [31]

Широко известными примерами перовскитоподобных оксидов являются *слоистые перовскиты* с общей формулой $\text{AO}(\text{A}'_n\text{B}_n\text{O}_{3n})$ (фазы Раддлесдена-Поппера) (см. рисунок 7). Первый член данного гомологического ряда A_2VO_4 имеет структурный тип K_2MgF_4 . В элементарной ячейке A_2VO_4 присутствуют слои октаэдров VO_6 и промежуточные слои AO . Анизотропный характер физико-химических характеристик соединений данного класса определяет такие уникальные свойства как сверхпроводимость, кислородная (межузельная) проводимость, высокое магнетосопротивление, каталитическая активность и т.д.

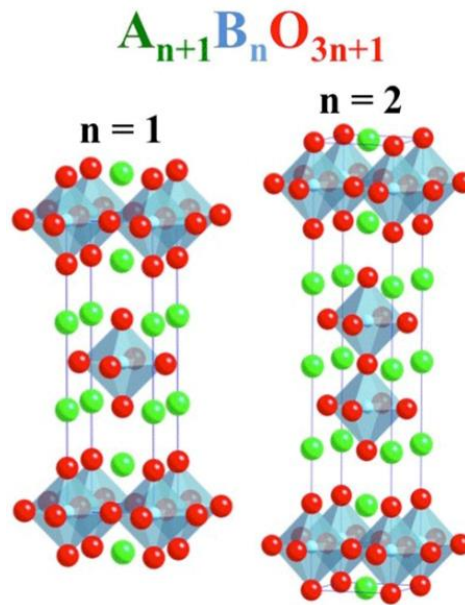
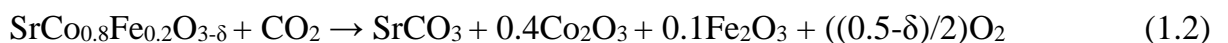


Рисунок 7 – Структура
слоистых перовскитов ряда
Раддлесдена-Поппера [32]

1.2 Перовскитоподобные оксиды на основе кобальтита стронция

1.2.1 $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCF)

Согласно литературным данным, перовскит состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCF) имеет одно из самых высоких значений кислородного потока, и активно изучается в качестве материала кислород-проницаемых мембран для сепарации кислорода из воздуха [11, 33]. Однако в работах [34-35] была показана химическая и фазовая нестабильность данного соединения, что существенно ограничивает применение SCF. Результаты исследований, проведенных в работе [34], показали, что в среде с низким парциальным давлением $pO_2 \sim 10^{-3}$ атм и $T \leq 750^\circ C$ происходит упорядочение кислородных вакансий и образование структуры браунмиллерита с пространственной группой симметрии (п.г.с.) $Icmm$. Такой переход вызывает значительное изменение объема ячейки, что может приводить к разрушению мембраны. К тому же, существенным недостатком мембран на основе SCF является значительное падение кислородных потоков в атмосфере, содержащей CO_2 , происходящее в результате взаимодействия материала мембраны с углекислым газом с образованием карбонатов на поверхности по реакции (1.2) [36]:



Согласно литературным данным, химическая и механическая стабильность мембранных материалов на основе SCF может быть увеличена путем замещения катионов в А и В-подрешетках оксида. В ряде работ проводили модификацию структуры SCF оксида с помощью введения катионов со стабильной степенью окисления (Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}) [37-41]. Так, введение Al в структуру SCF приводит к формированию твердых растворов, имеющих кубическую структуру перовскита [37]. Авторы показали, что замещение катионов $\text{Co}^{3+/4+}$ катионами Al^{3+} позволяет подавить нежелательный фазовый переход «перовскит – браунмиллерит» в среде с пониженным парциальным давлением кислорода. С помощью данных дилатометрических исследований (см. рисунок 8) показано, что при допировании SCF катионами алюминия уменьшается коэффициент термического расширения и, как следствие, повышается механическая стабильность соединений.

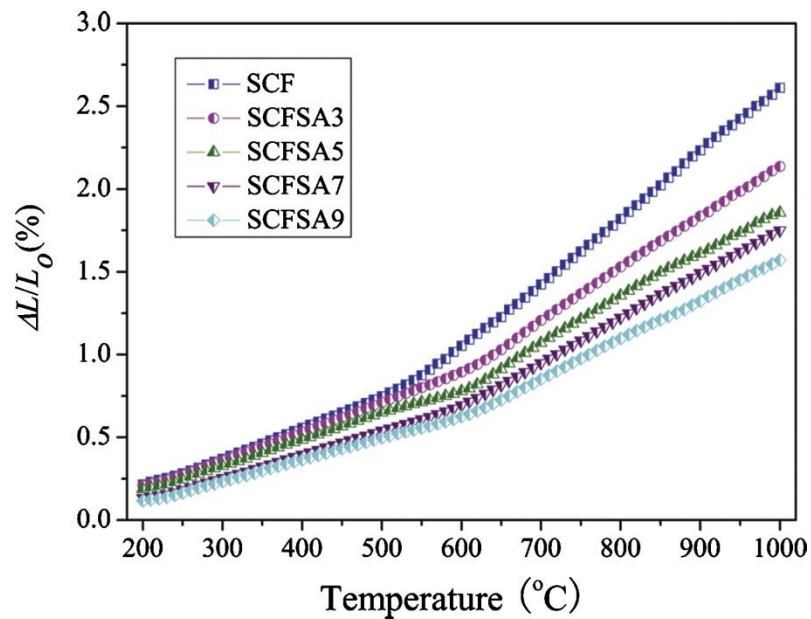


Рисунок 8 – Данные КТР образцов SCF и SCF-SrAl₂O₄ в диапазоне температур $200^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000^{\circ}\text{C}$ на воздухе [37]

Замещение катионов $\text{Co}^{3+/4+}$ катионами Zr^{4+} сопровождается формированием монофазных продуктов с кубической структурой перовскита. Однако предел растворимости катионов циркония в SCF составляет менее 6%. Отжиг SCFZ мембранных материалов при $T=1000^{\circ}\text{C}$ в атмосфере N_2 ($p_{\text{O}_2}=2 \times 10^{-3}$ атм) приводит к образованию двухфазной системы, состоящей из фазы кубического перовскита и фазы ромбического

браунмиллерита, содержание которой уменьшается с температурой [38]. С помощью термогравиметрических исследований и дилатометрии авторы показали, что введение катионов Zr^{4+} в структуру SCF приводит к увеличению содержания кислорода в образцах, особенно при низких парциальных давлениях кислорода (см. рисунок 9). Согласно рисунку 9, структурный переход из фазы кубического перовскита в вакансионно-упорядоченную фазу браунмиллерита для допированных SCFZ соединений происходит при более низких температурах и сопровождается меньшим изменением объема, чем в случае недопированного SCF. Авторы отмечают, что это позволяет снизить рабочую температуру мембранного реактора и избежать появления микротрещин во время циклов нагрева и охлаждения.

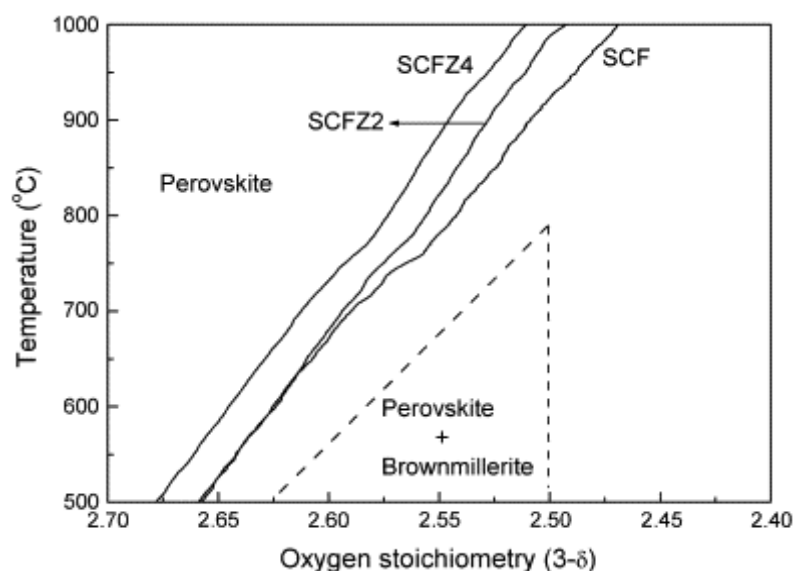


Рисунок 9 – Кислородная стехиометрия

$Sr(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}Zr_xO_{3-\delta}$ в азоте. Пунктиром показаны границы двухфазной области, полученные ДТА [38]

Подавление структурного перехода кубической фазы перовскита в вакансионно-упорядоченную фазу ромбического браунмиллерита при низком парциальном давлении кислорода также было продемонстрировано для SCF, допированного ниобием [40]. Согласно данным рентгеновской дифракции, для SCFNb образцов, отожженных при $T=850^\circ\text{C}$ в атмосфере гелия (см. рисунок 10), увеличение концентрации катионов Nb^{5+} в структуре SCF приводит к трансформации браунмиллеритных рефлексов в рефлексы кубической фазы перовскита.

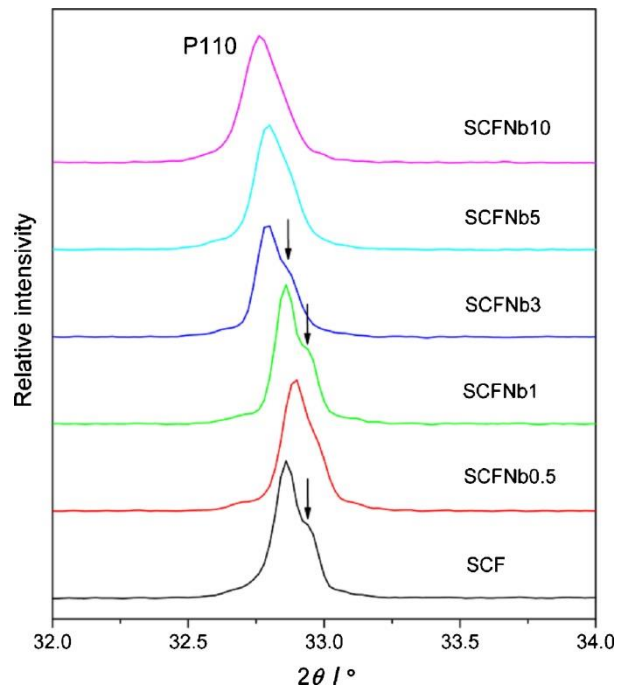


Рисунок 10 – Данные рентгеновской дифракции рефлекса (110) с изменением количества Nb_2O_5 [40]

Другим способом увеличения термомеханической и химической стабильности мембран на основе оксидов SCF является создание композиционных мембранных материалов на основе оксидов со структурой перовскита и флюорита. Однако главной проблемой композиционных материалов является низкая химическая совместимость и значительное отличие в коэффициентах термического расширения между компонентами системы. Например, при использовании в качестве ионных проводников оксидов $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-z}$ (YSZ) и $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-z}$ (CGO), а в качестве электронных проводников перовскиты, содержащие катионы Sr и La, происходит образование примесных фаз (см. рисунок 11) на межфазной границе, которое в дальнейшем приводит к снижению транспортных характеристик материалов [42]. В работе [43] авторы показали, что композиционные материалы на основе $(\text{SrFeO}_{3-\delta})_{0.7}(\text{SrAl}_2\text{O}_4)_{0.3}$ и $(\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta})_{0.7}(\text{SrAl}_2\text{O}_4)_{0.3}$ обладают более высокой термической и химической стабильностью по сравнению с $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Однако, полученные материалы являются нестабильными в присутствии CO_2 (см. рисунок 12), что приводит к падению транспортных характеристик и разрушению мембраны.

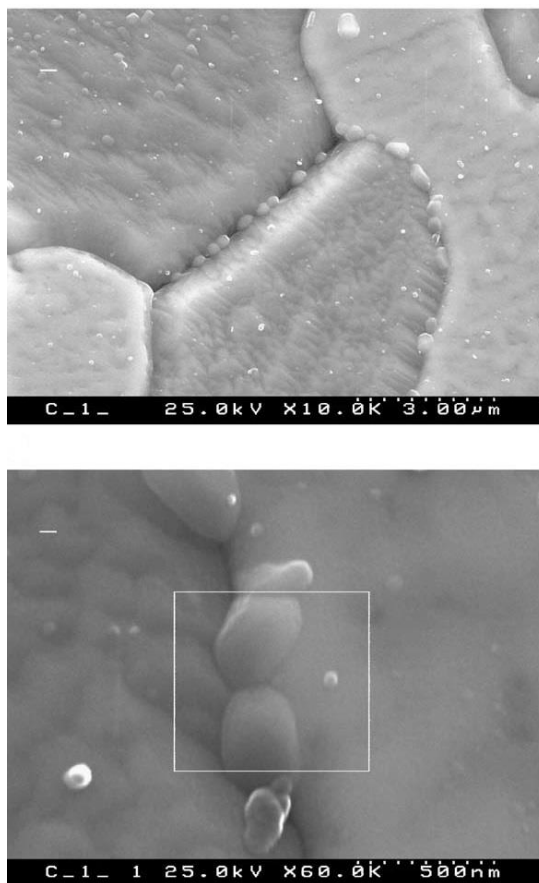


Рисунок 11 – Микрофотографии СЭМ
композиата LSFC/CGO [42]

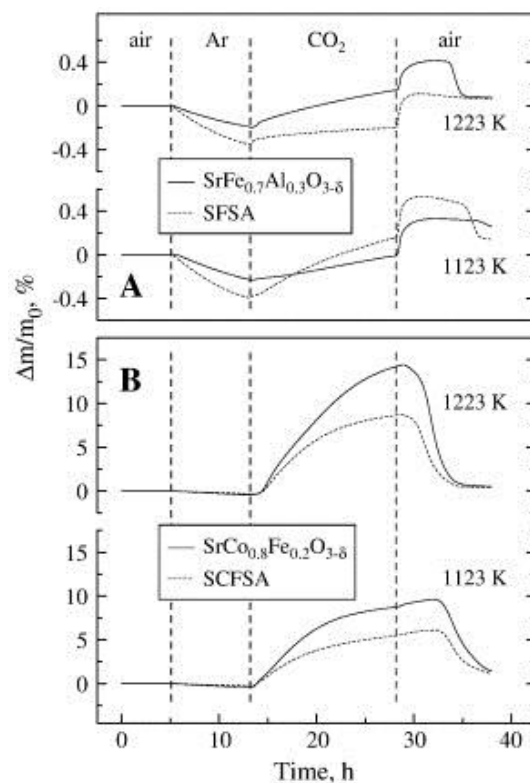


Рисунок 12 – Данные
термогравиметрии композиционных
материалов (A) $\text{Sr}(\text{FeAl})\text{O}_{3-\delta}$ и (B)
 $\text{Sr}(\text{CoFe})\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе, в Ar и CO_2
[43]

Увеличение фазовой стабильности материалов на основе SCF оксида в атмосфере CO_2 было обнаружено при замещении катионов $\text{Co}^{3+/4+}$ на катионы Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} [39, 41, 44]. Данные рентгеновской дифракции SCF и SCFTa оксидов после термогравиметрического анализа в атмосфере CO_2 (см. рисунок 13) показали, что допированный образец сохраняет кубическую структуру перовскита после эксперимента, в отличие от SCF оксида, который разлагается с образованием карбоната стронция и оксидов металлов [39]. Авторы отмечают, что улучшение структурной стабильности материалов достигается за счет увеличения прочности связи В-О и уменьшения

поверхностной плотности заряда, что в свою очередь приводит к снижению основности перовскита.

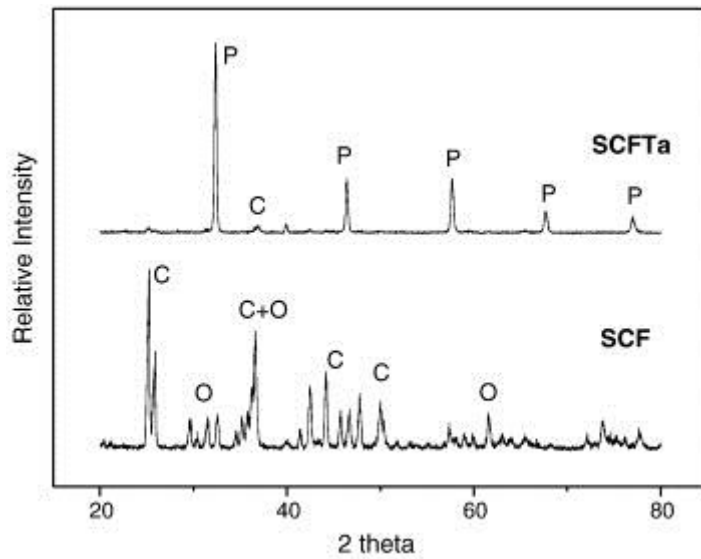


Рисунок 13 – Рентгенограммы оксидов SCF и SCFTa после термогравиметрии в CO₂-атмосфере при T=900°C в течение 19 и 17 часов, соответственно; P: перовскит; C: SrCO₃; O: оксиды металлов [39]

1.2.2 Ферроичная природа СКЭП оксидов на основе SCF

Для того, чтобы понять причины изменения свойств SCF перовскита при допировании катионами с высокой степенью окисления, необходимо учесть, что перовскиты, как правило, являются ферроиками, т.е. материалами, которые проявляют ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность. В работах [23–24] было продемонстрировано, что перовскитоподобный оксид SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5} (SCF), для которого характерно наличие фазового перехода «перовскит – браунмиллерит», является сегнетоэластиком. Согласно работе [23], допирование SCF оксида сегнетоактивными (с незаполненным внешнем d уровнем) высоко-зарядными катионами B⁵⁺ (Nb, Ta) вызывает изменение структурно-фазового поведения СКЭП оксида за счет композиционного и зарядового беспорядка. Результаты, полученные в работе [23], показали, что при увеличении концентрации высоко-зарядных катионов в структуре оксида SCF происходит трансформация браунмиллеритных рефлексов в рефлексы кубического перовскита $Pm\bar{3}m$. Следует отметить, что подобное структурное превращение ($Ibmm \rightarrow Pm\bar{3}m$) характеризуется

образованием специфической дифракционной картины для образцов, (см. рисунок 14), рентгенограммы которых характеризуются наличием интенсивных основных рефлексов, индицируемых в кубической ячейке перовскита, и дополнительными уширенными рефлексами фазы браунмиллерита. Подобные дифракционные явления наблюдали для ряда нестехиометрических перовскитов на основе феррита и кобальтита стронция [45–47] и, как было показано с помощью просвечивающей электронной микроскопии (см. рисунок 15), связаны с эффектами статического наноструктурирования – образования 90° наноразмерных браунмиллеритных доменов.

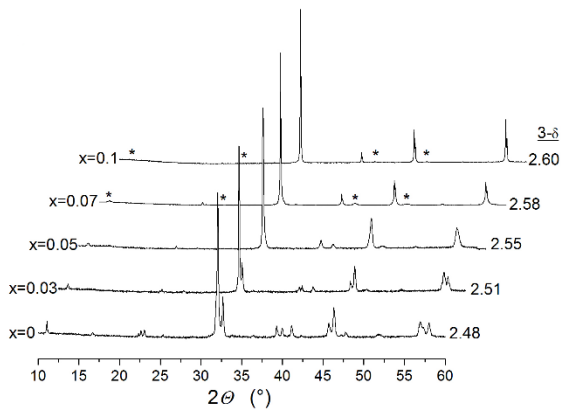


Рисунок 14 – Рентгенограммы соединений $\text{SrCo}_{0.8-y}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_x\text{O}_{2.5+y}$; символ * – рефлексы браунмиллерита [23]

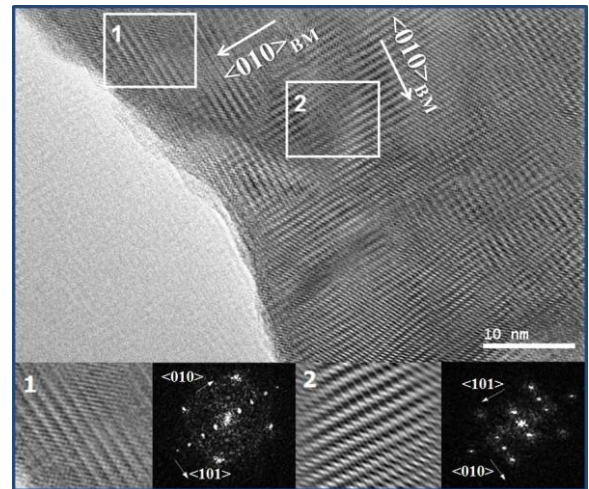


Рисунок 15 – Данные просвечивающей электронной микроскопии и соответствующие дифракционные картины, полученные быстрым преобразованием Фурье выделенных областей для соединения $\text{SrCo}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_{2.58}$ [23]

Согласно работам [23–24], допирование сегнетоактивными катионами сопровождается образованием зарядового и композиционного беспорядка в структуре сегнетоэластиков, при этом их микроструктура и характер фазовых превращений подобны соответствующим характеристикам сегнетоэлектрических релаксоров, для которых характерно отсутствие фазового перехода в состояние с дальним порядком (локальные фазовые переходы) и наличие наноструктурированного динамического состояния при

повышенных температурах, которое при охлаждении переходит в нанодоменную статическую структуру.

Проведенные в работах [23–24] исследования легли в основу новой стратегии по регулированию функциональных свойств нестехиометрических оксидов со структурой перовскита путем их допирования сегнетоактивными $B^{5+/6+}$ (Nb, Ta, Mo, W) катионами. Создание композиционного беспорядка в структуре перовскитов, путем изоморфного замещения сегнетоактивными высоко-зарядными катионами, позволяет размыть нежелательные фазовые переходы, увеличить фазовую и химическую стабильность материалов.

1.2.3 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)

При замещении катионов Sr^{2+} в структуре SCF на Ba^{2+} образуется перовскит сложного состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), который при высоких температурах (850–1100°C) имеет кубическую структуру ($Pm\bar{3}m$). Согласно работе [23], оксид состава BSCF можно рассматривать, как «сегнетоэластический релаксор», в котором фазовый переход «перовскит – браунмиллерит» размыт из-за композиционного беспорядка, вызванного замещением катионов Sr^{2+} на Ba^{2+} , которые существенно отличаются по размерам. На сегодняшний день оксид BSCF имеет наилучшие значения по объемному и поляризационному сопротивлению, а также является одним из рекорсменов среди мембран с высокими кислородными потоками [12, 48–49]. Впервые данное соединение было получено в 2000 г. Shao et al. [12]. С помощью O_2 – ТПД и рентгеноструктурного (см. рисунки 16 и 17) анализов авторы показали, что введение катионов бария в структуру SCF оксида приводит к повышению фазовой стабильности нестехиометрического перовскита с кубической структурой при низких парциальных давлениях кислорода.

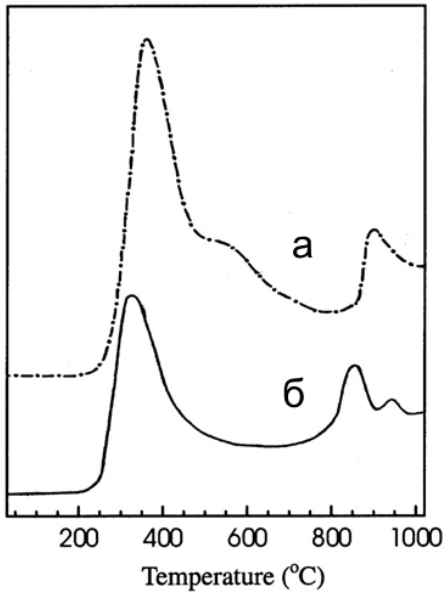


Рисунок 16 – O₂-ТПД кривые
(а) SCF и (б) BSCF оксидов
[12]

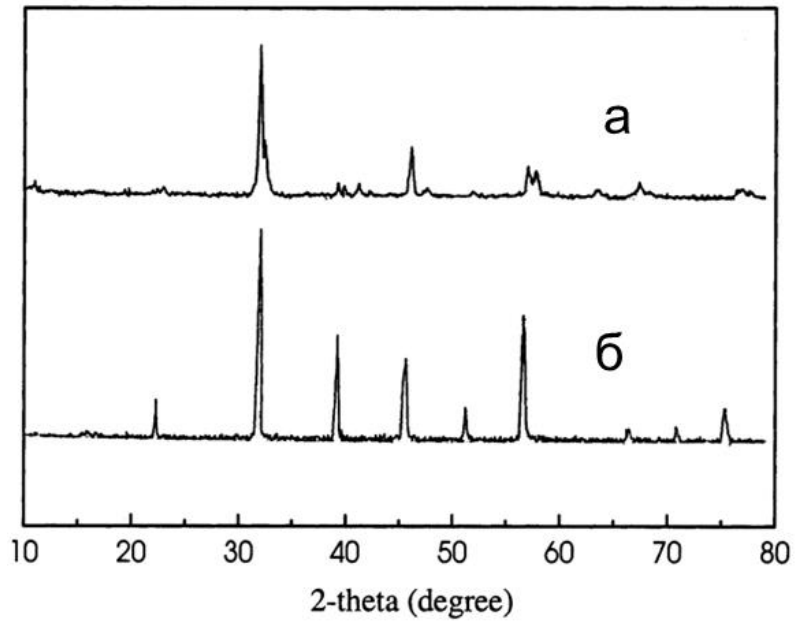


Рисунок 17 – Рентгенограммы образцов после
O₂-ТПД анализа (а) SCF и (б) BSCF [12]

Однако, результаты *ex situ* РФА анализа в работе [50] (см. рисунок 18) показали, что при отжиге образцов BSCF при T=750°C в течение 24 часов на воздухе происходит частичное превращение кубической фазы в низкосимметричную полиморфную модификацию – 2H гексагональный перовскит. Авторы продемонстрировали, что данный переход является достаточно медленным, а для восстановления кубической структуры необходимо проводить выдержку образцов в области температур 800–900°C.

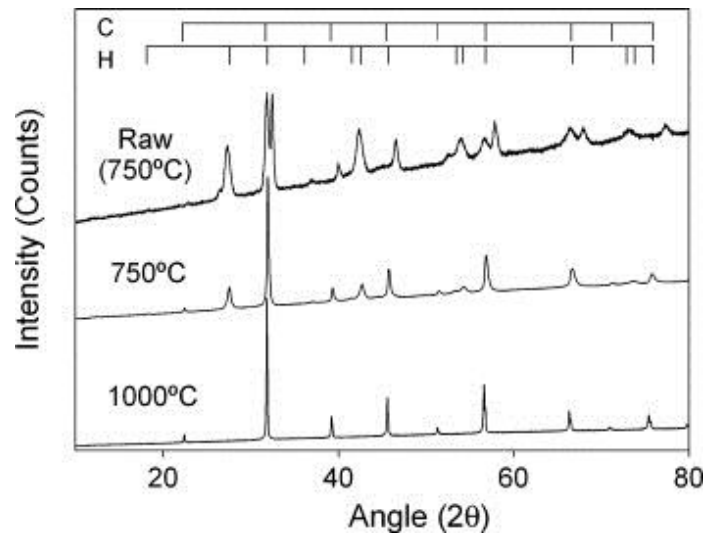


Рисунок 18 – Данные рентгеновской порошковой дифракции BSCF образцов после температурной обработки на воздухе; рефлексы для кубического и гексагонального 2H перовскита обозначены как «С» и «Н», соответственно [50]

Данные просвечивающей электронной микроскопии, представленные в работе [51], показали, что помимо гексагональной фазы (2H) в диапазоне температур 700–800°C также наблюдается образование пластин (ламелей). Структура ламелей, с ранее неизвестным составом $Ba_{1-x}Sr_xCo_{2-y}Fe_yO_{5-\delta}$, связана с политипом гексагонального перовскита 15R (см. рисунок 19). Причину разложения BSCF при средних температурах авторы связывают с валентными и спиновыми переходами ионов кобальта в кубической структуре.

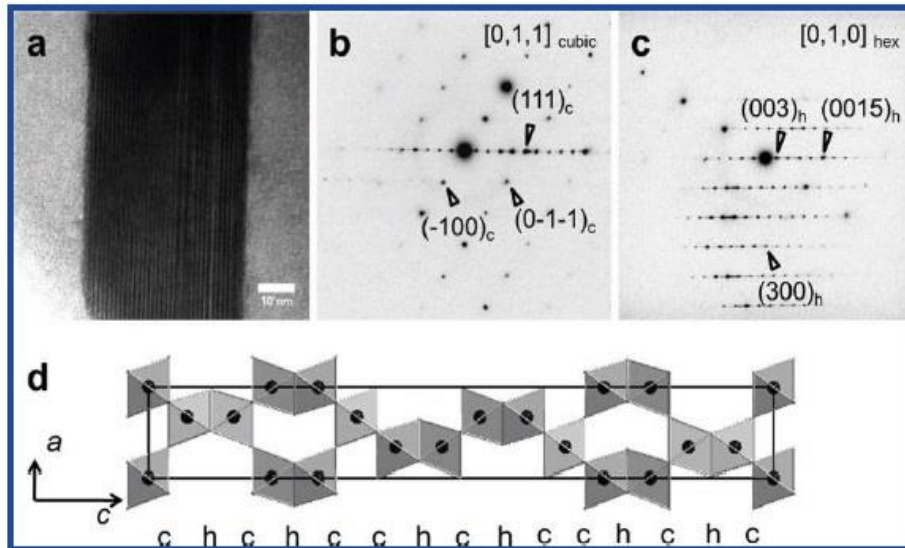


Рисунок 19 – Данные микроскопии высокого разрешения образца BSCF после отжига при $T=800^{\circ}\text{C}$ в течение 180 часов [51]

Границы фазовой устойчивости кубического перовскита BSCF (см. рисунок 20) были определены в работе [52] с помощью метода кулонометрического титрования. Согласно проведенным исследованиям, при уменьшении парциального давления кислорода в температурном диапазоне $T=700\text{--}950^{\circ}\text{C}$ происходит разложение кубической перовскитной структуры BSCF на смесь фаз из CoO , $\text{BaCoO}_{2+\delta}$ (с кубической структурой) и неизвестной фазы, которую невозможно идентифицировать на основе РФА. Согласно фазовой диаграмме (см. рисунок 20), границы устойчивости кубической фазы перовскита BSCF при низких и высоких парциальных давлениях кислорода соответствуют фиксированному значению содержания кислорода в решетке перовскита $3-\delta = \sim 2.130$ и ~ 2.515 , соответственно.

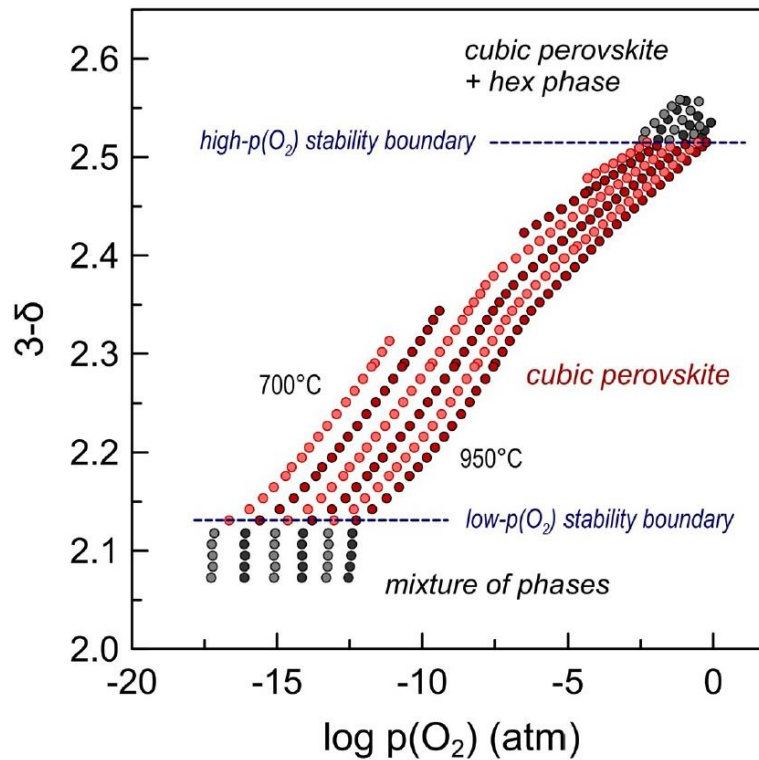


Рисунок 20 – «Т- $\lg p\text{O}_2$ - $3-\delta$ » фазовая диаграмма оксида BSCF при $T=700\text{-}950^\circ\text{C}$, полученная с помощью кулонометрического титрования; пунктирными линиями обозначены границы стабильности кубической перовскитной фазы [52]

Таким образом, для структуры BSCF оксида характерны фазовые превращения при $T \leq 850^\circ\text{C}$ независимо от давления кислорода в полиморфные формы разного строения. Согласно работе [51] фазовые превращения в структуре BSCF сопровождаются падением транспортных характеристик. Очевидно, что наличие данного перехода ставит под сомнение возможность использования BSCF в качестве электродного материала для ТОТЭ, а также как материала в каталитических мембранных реакторах, где требуется высокая химическая и механическая устойчивость, а также стабильность процессов кислородного обмена с газовой фазой при средних ($500\text{--}700^\circ\text{C}$) температурах.

Другой не менее важной проблемой BSCF оксида является его химическая нестабильность, обусловленная взаимодействием щелочноземельных катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} с кислотным оксидом CO_2 с образованием карбонатов бария и стронция на поверхности оксида. Из анализа диаграммы Эллингема (см. рисунок 21) следует, что высокие температуры и низкое парциальное давление CO_2 будут препятствовать образованию

карбонатов на поверхности оксида BSCF. В то время как температурная область $T \leq 800^\circ\text{C}$, которая в основном используется в технологических процессах, является областью термодинамической стабильности карбонатов стронция и бария [53].

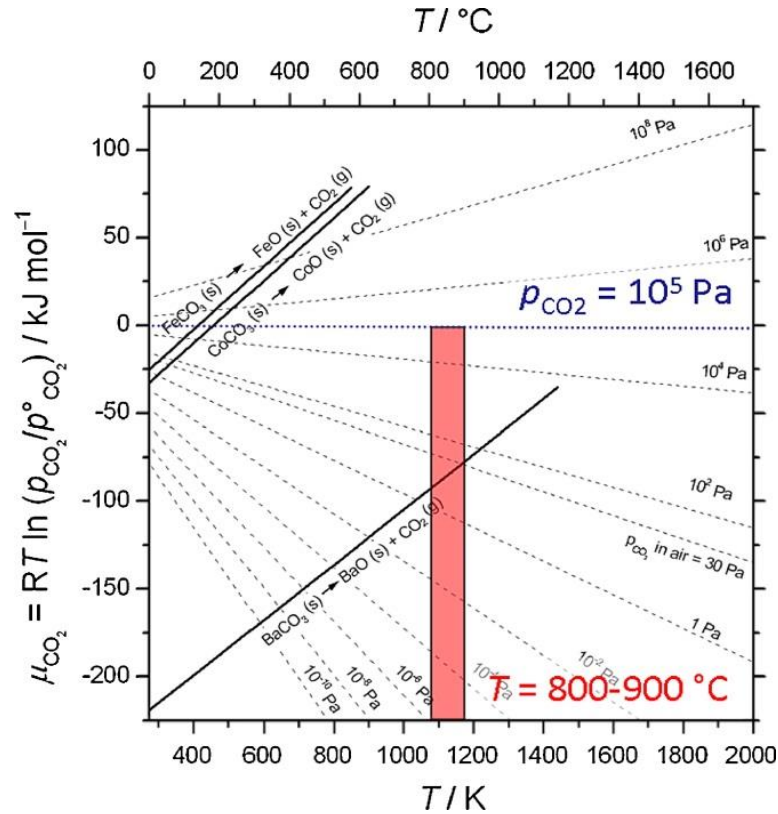


Рисунок 21 – Диаграмма Эллингема [53] стабильности карбонатов при различном парциальном давлении CO_2 ; химические потенциалы карбонатов Ba, Co и Fe обозначены сплошными линиями; химический потенциал CO_2 – пунктирными

Разложение структуры BSCF в атмосфере CO_2 с образованием карбоната BaCO_3 на поверхности мембраны, а также пористого слоя, состоящего из оксида кобальта и перовскитной фазы, было продемонстрировано в работе [54]. С помощью кинетического анализа было установлено, что рост продуктов реакции контролируется диффузией Ba^{2+} к поверхности мембраны, согласно рисунку 22.

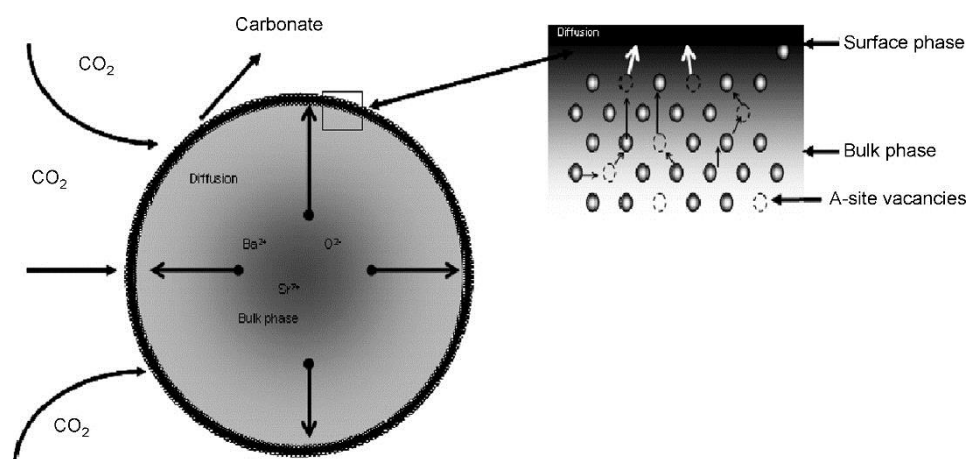


Рисунок 22 – Схематическая диаграмма диффузии катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} в атмосфере CO_2 [54]

Almond и др. в работе [55] продемонстрировали, что при воздействии CO_2 более 70 часов при $T=875^\circ C$ образец BSCF в виде таблетки ($L=1$ мм) претерпевает разложение на глубину 40–50 мкм. Согласно микрофотографии, приведенной на рисунке 23, разложившийся слой состоит из 2-х фаз разного состава. Данные элементного анализа и сканирующей электронной микроскопии показали, что первая фаза (iii) состоит преимущественно из карбонатов стронция и бария $(Ba_xSr_{1-x})CO_3$, а вторая (ii), имеющая пластинчатую морфологию, является смешанным оксидом $(BaSr)_x(CoFe)_yO_z$ сложной структуры.

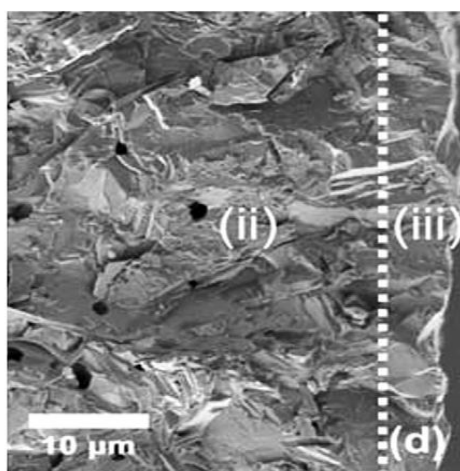


Рисунок 23 – Микрофотография СЭМ проникаемой стороны мембраны BSCF после воздействия CO_2 [55]

1.2.3.1 Модификация BSCF

На протяжении последних 10–15 лет в различных научно-исследовательских группах предпринимаются активные попытки улучшения фазовой и химической стабильности оксида BSCF. Одним из способов модификации свойств перовскитоподобных оксидов данного состава является изоморфное замещение В катионов.

Наилучшие характеристики модификации свойств оксида BSCF были получены в работах по введению высоко-зарядных катионов, таких как Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} [18-19, 21-22, 56-57]. В работе [56] было показано, что при частичном замещении ионов $\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ на катионы ниобия в структуре BSCF удается предотвратить фазовые превращения в гексагональные фазы (см. рисунок 24). Однако стабилизация кубической фазы не привела к увеличению химической стабильности соединения в атмосфере CO_2 .

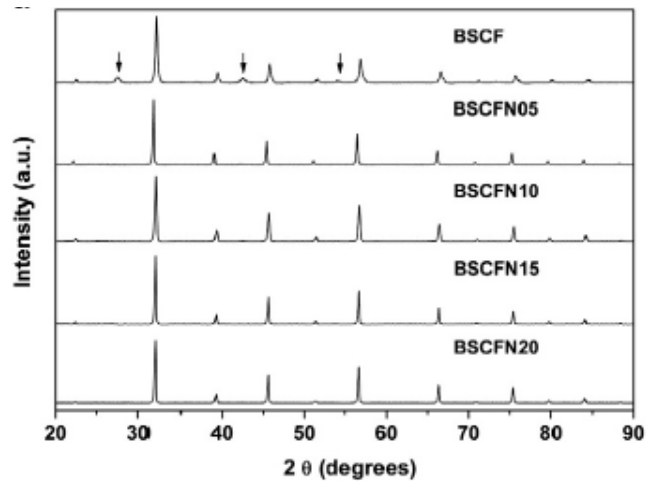


Рисунок 24 – Рентгенограммы оксидов состава BSCF и BSCFN (стрелками показаны рефлексы, характеризующие фазу гексагонального перовскита) [56]

В работе [22] по изучению стабильности оксидов состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-z}\text{W}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($0.063 \leq z \leq 0.45$) было показано, что полученные материалы обладают высокой термохимической стабильностью в атмосфере кислорода, а также проявляют хорошую совместимость с материалом электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC). Однако результаты *ex situ* РФА анализа (см. рисунок 25) продемонстрировали, что после 5 дней выдержки в

атмосфере 1% CO₂ при T=650°C оксид состава Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{0.98}W_{0.02}O_{3-δ} претерпевает разложение с образованием фаз (Ba/Sr)CO₃.

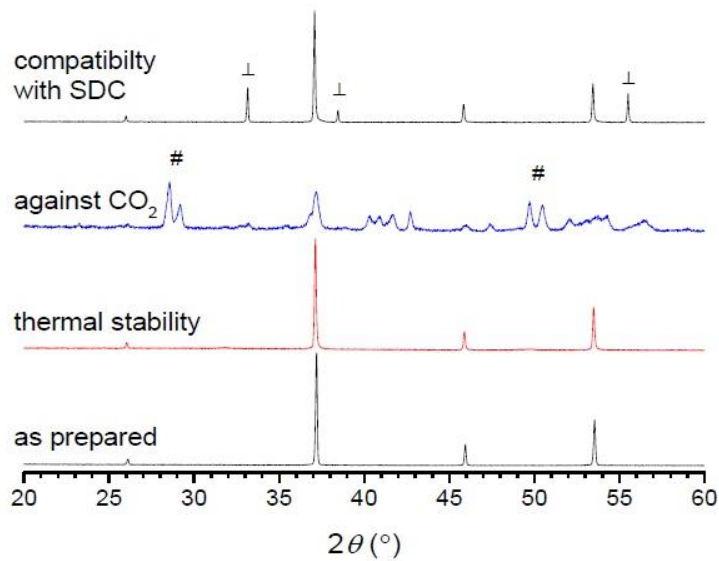


Рисунок 25 – Данные *ex situ* рентгеновской дифракции оксида Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{0.98}W_{0.02}O_{3-δ} в атмосфере 1% CO₂ при T=650°C (# – (Ba/Sr)CO₃) [22]

Несмотря на очевидные плюсы модификации свойств SCF и BSCF перовскитоподобных оксидов путем изоморфного замещения В катионов, транспортные характеристики материалов, такие как кислородная проницаемость и электронная проводимость, как правило, снижаются при допировании. Более подробно данные свойства оксидов на основе SCF/BSCF будут рассмотрены в следующих разделах.

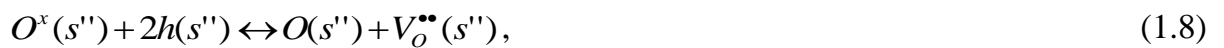
1.3 Кислородный обмен и кислородная проницаемость нестехиометрических перовскитов

Одним из основных факторов, определяющим основные функциональные свойства СКЭП оксидов, является кислородный обмен с газовой фазой. Уравнение взаимодействия кислорода с поверхностью мембраны может быть записано как:



Кислородный обмен на поверхности является многостадийным процессом, описать который можно последовательностью элементарных реакций, каждая из которых может быть лимитирующей [58]:

- 1) адсорбция молекул кислорода из газовой фазы на поверхность оксида;
- 2) перенос заряда с ионов переходных металлов;
- 3) поверхностная диффузия промежуточных продуктов реакции и встраивание ионов кислорода в решетку оксида;
- 4) обратные процессы ассоциативной десорбции:



где (') – адсорбция, (')' – десорбция, (g) – газовая фаза, (s) – поверхностная фаза, (x) – нулевой заряд, (**) – двойной положительный заряд, h – дырки.

Для исследования механизма кислородного обмена и определения константы поверхностно-обменных реакций в литературе используют различные методы: релаксационные; изотопные; химические, в которых межфазный кислородный обмен характеризуется константой химического обмена k_{chem} :

$$j = k_{chem} \Delta c_o, \quad (1.10)$$

где j – плотность потока атомов кислорода, Δc_o – изменение молярной концентрации атомов кислорода.

При этом необходимо понимать, что механизмы кислородного обмена для разных экспериментов будут различаться, поскольку различна термодинамическая движущая сила процесса.

В случае вакансионного механизма дефектообразования, согласно уравнению (1.3), при градиенте химического потенциала плотность обменивающихся атомов может быть представлена в виде уравнения (1.11) [62]:

$$j = k_1 p O_2^{0.5} c_v - k_2 c_o h^2 / c^2, \quad (1.11)$$

где k_1 и k_2 – константы прямой и обратной реакций, соответственно; pO_2 – парциальное давление кислорода; c_v , c_o , c , h – концентрации вакансий кислорода, ионов кислорода, узлов решетки и электронных дырок, соответственно [59].

Если мы предполагаем адсорбционно-десорбционное равновесие, то константа равновесия K будет определяться следующим уравнением:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_o h^2}{pO_2^{0.5} c_v c^2}. \quad (1.12)$$

Согласно работе [60], для кислород-дефицитных оксидов со структурой перовскита уравнение зависимости константы химического обмена от давления кислорода может быть записано как:

$$k_{chem} = \frac{\delta}{3 - \delta} k_1 pO_2^{0.5} (\Gamma_v + 1), \quad (1.13)$$

где δ – равновесная кислородная нестехиометрия; Γ_v – термодинамический фактор.

При теоретическом описании процессов диффузии в СКЭП оксидах обычно используют коэффициенты химической диффузии D_{chem} и самодиффузии кислорода (кислородных вакансий) D_o (D_v). При этом, коэффициент химической диффузии D_{chem} связан с коэффициентом кислородных вакансий следующим соотношением:

$$D_{chem} = D_v \frac{\partial \ln pO_2^{0.5}}{2 \partial \ln c_v}. \quad (1.14)$$

Если в газоплотной керамической мембране на основе СКЭП оксидов создать условия в виде разности парциальных давлений кислорода с питающей (высокого давления $pO_{2.1}$) и проницаемой (низкого давления $pO_{2.2}$) сторон, то молекулы кислорода в результате обменных реакций превращаются в оксид ионы, которые затем диффундируют через дефектную структуру перовскита по вакансионному механизму [58]. Процесс селективной проницаемости кислорода через мембрану СКЭП оксида можно представить, согласно рисунку 26. Он включает в себя три этапа: (1) реакция поверхностного обмена на границе раздела I (сторона высокого давления $pO_{2.1}$); (2) объемная диффузия заряженных частиц и электронов/электронных дырок в объеме; (3) реакция поверхностного обмена на границе раздела II (сторона низкого давления $pO_{2.2}$) [58].

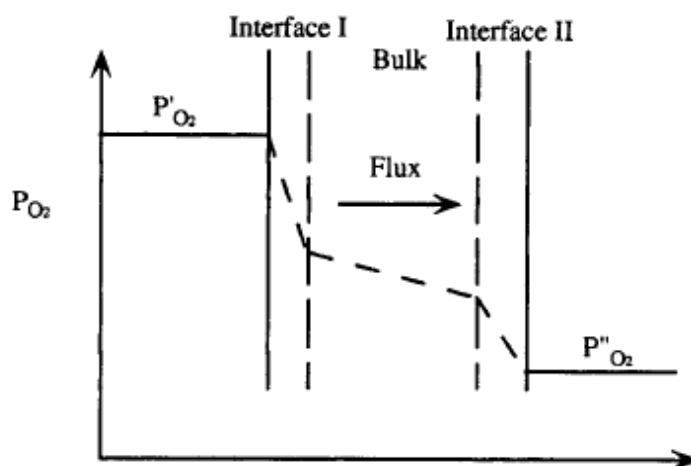


Рисунок 26 – Кислородный транспорт через мембрану СКЭП перовскита [58]

Таким образом, кислородная проницаемость может контролироваться реакциями, проходящими на границе раздела «газ – твердое тело», диффузией ионов кислорода через объем мембраны, а также смешанным влиянием этих двух факторов. Для описания кислородных потоков в литературе используют различные кинетические модели.

1.3.1 Диффузия

При рассмотрении объемной диффузии кислорода через СКЭП оксид, как правило, используют модель Вагнера [62], основным предположением которой является то, что объемная диффузия ионов кислорода или электронов через объем оксида определяет скорость всей реакции. В этом случае поток кислорода может быть представлен как:

$$J_{O_2} = \frac{RT}{4^2 F^2 L} \int_{\mu_{O_2}(2)}^{\mu_{O_2}(1)} t_i t_e \sigma_i d\mu_{O_2}, \quad (1.15)$$

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} = \frac{\sigma_i}{\sigma_t}, \quad (1.16)$$

где F – постоянная Фарадея, σ_i – ионная проводимость, σ_e – электронная проводимость, σ_t – общая проводимость, L – толщина мембраны, $\mu_{O_2}(1)(2)$ – химический потенциал кислорода внешней и внутренней стороны мембраны, соответственно, R – газовая постоянная.

Уравнение (1.15) получено в предположении, что существует локальное равновесие между заряженными частицами, такими как ионы кислорода, электроны. В случае перовскитов, как смешанных проводников, где электронная проводимость

является доминантной $\sigma_e \gg \sigma_i$, интеграл (1.15) включает в себя только σ_i . Следует отметить, что химический потенциал кислорода может быть записан как:

$$d\mu_{O_2} = RT \times d \ln pO_2, \quad (1.17)$$

где pO_2 – давление газообразного кислорода, которое соответствует термодинамическому равновесию газа с ионами кислорода в оксиде.

Общее выражение для ионной проводимости подчиняется следующему уравнению:

$$\sigma_i = \frac{4F^2[V_o^{\bullet\bullet}]D_v}{RTV_m}, \quad (1.18)$$

где D_v – коэффициент диффузии кислородных вакансий ($\text{см}^2\text{с}^{-1}$); V_m – молярный объем ($\text{см}^3\text{моль}^{-1}$) [58].

В простейшем случае кислородный поток через мембрану можно выразить с помощью формул (1.19) и (1.20):

$$J_{O_2} = \frac{RT}{4^2 F^2 L} \sigma_i \ln \frac{pO_{2,1}}{pO_{2,2}}, \quad (1.19)$$

$$J_{O_2} = \frac{\beta}{L} \ln \frac{pO_{2,1}}{pO_{2,2}}, \quad (1.20)$$

$$\text{где } \beta = \frac{\sigma_i RT}{4^2 F}.$$

1.3.2 Кинетика поверхностных реакций

Поверхностно-обменный процесс кислородного транспорта, как уже было отмечено ранее, состоит из последовательных реакций, каждая из которых может быть лимитирующей стадией. [58]. Если при описании данного процесса сделать предположение, что самой медленной стадией является стадия адсорбции, то, применяя закон действующих масс, можно получить соотношения для нейтральных и заряженных адсорбированных форм кислорода, которые описаны в уравнениях (1.4) и (1.5). В этом случае коэффициент пропорциональности k представляет константу равновесия. Причем k является специфическим для каждого типа реакции:

$$k_o(s') = \frac{O^2(s')}{pO_2(g')}, \quad (1.21)$$

$$k_{O^x}(s') = \frac{[O^x(s')][h^2(s')]}{[O(s')][V_o^{\bullet\bullet}(s')]}. \quad (1.22)$$

На основании данных допущений, можно выразить концентрацию O^x частиц на поверхности как:

$$[O^x(s')] = \frac{k_{O^x}(s')k_o(s')^{1/2}[V_o^{**}(s')]pO_2^{1/2}}{h^2(s')}. \quad (1.23)$$

При условии, что поток кислорода пропорционален концентрации частиц O^x , а концентрация других форм кислорода, в том числе и электронных дырок, может считаться постоянной [58], то он может быть представлен как:

$$J_{O_2} = \gamma(pO_{2.1}^{1/2} - pO_{2.2}^{1/2}). \quad (1.24)$$

Следует отметить, что процессы, происходящие на границе газ/твердое довольно сложны. Например, в работе [63] показано, что в зависимости от заряда адсорбированных частиц на поверхности ($O^-_{\text{адс.}}$, $O^{2-}_{\text{адс.}}$ или $O^{2-}_{\text{2адс.}}$), а также от степени покрытия кислородные потоки через мембраны на основе оксидов со смешанной электронной/ионной проводимостью могут иметь различные степенные зависимости от парциального давления кислорода.

1.3.3 Смешанный механизм кислородного транспорта

Как известно, во многих случаях толщина мембраны будет определять протекание твердофазной реакции, поэтому при определении механизма процесса кислородного транспорта через СКЭП оксиды также используется понятие характеристической толщины L_c . Согласно работе [61], изменение толщины мембраны (L) приводит к изменению лимитирующей стадии процесса кислородного транспорта. Причем, при $L > L_c$ – кислородный транспорт будет определяться диффузией потока через мембрану, а при $L < L_c$ – кинетикой реакций «газ – твердое тело», проходящих на поверхности. Согласно литературным данным, существуют условия, в которых кислородные потоки могут определяться как твердофазной диффузией оксид-ионов через материал мембраны, так и кинетикой поверхностных реакций на границе «газ – твердое тело» [112].

Для разделения вкладов кинетики поверхностных реакций и твердофазной диффузии в работе [106] предложена модель, согласно которой кислородный поток может быть представлен как:

$$J_{O_2} = \frac{A(pO_{2.1}^n - pO_{2.2}^n)}{\frac{2L}{D_v} + \frac{1}{K}}, \quad (1.25)$$

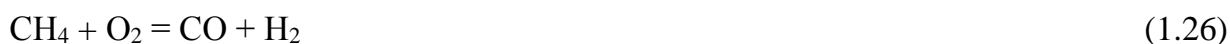
где A и n константы; $p_{O_{2.1}}$ и $p_{O_{2.2}}$ – парциальные давления кислорода с питающей и проницаемой сторон мембраны, соответственно; L – толщина мембраны; D_v – коэффициент диффузии кислородных вакансий; $K = \frac{k_a \times k_d}{(k_a + k_d)}$, k_a и k_d – константы адсорбции и десорбции, соответственно.

Выражение (1.25) позволяет определить вклады диффузионного и кинетического сопротивлений, а также вычислить энергии активации твердофазной диффузии ионов кислорода и кинетики поверхностных реакций.

1.3.4 Кислород-проницаемые мембраны на основе СКЭП оксидов

Кислород принадлежит к самым распространенным химическим элементам на Земле. Тем не менее, получение чистого кислорода, широко использующегося в промышленности, (например, с помощью криогенной дистилляции) представляет собой дорогостоящий и энергоемкий процесс [64].

Один из способов ухода от сырьевой модели развития страны заключается в развитии технологии глубокой переработки природного газа. Например, GTL (Gas To Liquid) технологии, включающие в себя стадию конверсии метана:



Хорошо известно, что синтез газ является исходным реагентом для получения таких важных химических соединений, как аммиак и метанол, мировое производство которых, согласно экономическим оценкам, 10^8 и 10^7 т/год, соответственно. Метанол выступает в качестве реагента для синтеза большой цепочки органических соединений и полимеров [65]. Достаточно высокие капитальные расходы и энергозатраты ограничивают применение GTL технологии. В последнее время ведущие газовые компании (BP Amoco, Teikoku Oil Co., Plaxair и др.) ведут интенсивные работы в направлении разработки инновационного способа получения синтез газа ($CO+H_2$) в каталитических мембранных реакторах (КМР). В данном способе каталитическая реакция частичного окисления метана происходит на поверхности керамической мембраны, обладающей селективной кислородной проницаемостью (см. рисунок 27). Использование воздуха в качестве источника кислорода позволяет значительно упростить технологический узел, а также может привести к снижению себестоимости синтез газа на 30 %.

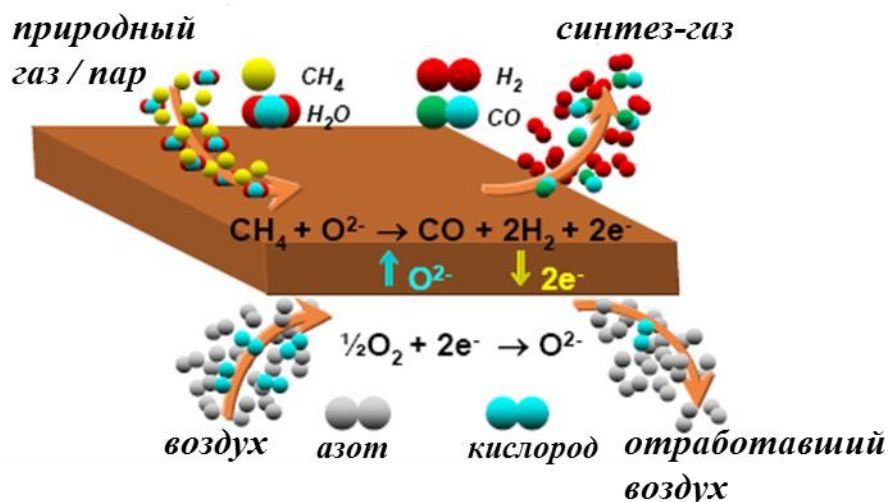


Рисунок 27 – Принцип работы селективной кислород-проницаемой мембраны, интегрированной в процесс парциального окисления углеводородов [65]

В качестве материалов для керамических кислород-проницаемых мембран выступают нестехиометрические СКЭП оксиды на основе перовскита. Анализ литературных данных показывает, что оксиды состава SCF и BSCF обладают наилучшими значениями кислородных потоков и являются наиболее перспективными материалами в области создания мембран для каталитических реакторов [11, 12].

1.3.4.1 Кислородная проницаемость мембран на основе $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Исследования процессов кислородного транспорта в СКЭП оксидах требует изучения механизмов реакций, выявление возможных путей и способов модификации транспортных свойств.

Согласно литературным данным, перовскитоподобный оксид состава $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) обладает высокой кислородной проницаемостью. Однако, как уже отмечалось ранее, в среде с низким парциальным давлением кислорода данному соединению свойственно упорядочение кислородных вакансий и образование структуры браунмиллерита, которое приводит к снижению кислородных потоков и разрушению мембраны в рабочих условиях. Также, соединения на основе SCF являются химически нестабильными в атмосфере CO_2 , где происходит значительное падение кислородных потоков из-за образования карбонатов на поверхности мембраны [44, 67]. Очевидно, что данные проблемы ограничивают применение оксидов состава SCF и требуют

модификации свойств с целью увеличения кислородной проницаемости и стабильности материалов. На сегодняшний день попытки увеличения кислородной проницаемости СКЭП оксидов на основе SCF ведутся в следующих направлениях: 1) введение катионов со стабильной степенью окисления в А и В позиции кубической решетки перовскита; 2) модификация поверхности мембраны с помощью нанесения катализаторов (Pt, Pd, Ag и т.д.) и пористых слоев; 3) уменьшение толщины мембраны.

Одной из распространенных попыток увеличить кислородные потоки является изоморфное замещение катионов $\text{Co}^{3+/4+}$ в структуре оксидов SCF катионами со стабильной степенью окисления [20, 37–41]. Основные результаты кислородной проницаемости допированных соединений на основе SCF приведены в таблице 1. В большинстве случаев допирование в В-позиции приводит к падению кислородной проницаемости. Ранее уже было отмечено, что при введении в структуру оксида SCF катионов Al^{3+} , Zr^{4+} , Ta^{4+} удастся значительно повысить фазовую и химическую стабильность материалов, однако величина кислородного потока уменьшается с увеличением содержания допанта в оксиде (см. рисунки 28 и 29). Подобные эффекты авторы связывают с возможными взаимодействиями допанта с дефектами структуры [17]. Также стоит отметить нелинейную зависимость кислородных потоков в координатах Аррениуса, которую авторы связывают со сменой лимитирующей стадии кислородного транспорта [39], с кинетики поверхностных реакций на диффузию. В некоторых работах [37] подобный изгиб связывают с упорядочением вакансий и фазовыми переходами типа «порядок-беспорядок», однако в работе [67] подобные зависимости связывают с неконтролируемым изменением кислородной нестехиометрии образцов в ходе кинетических измерений.

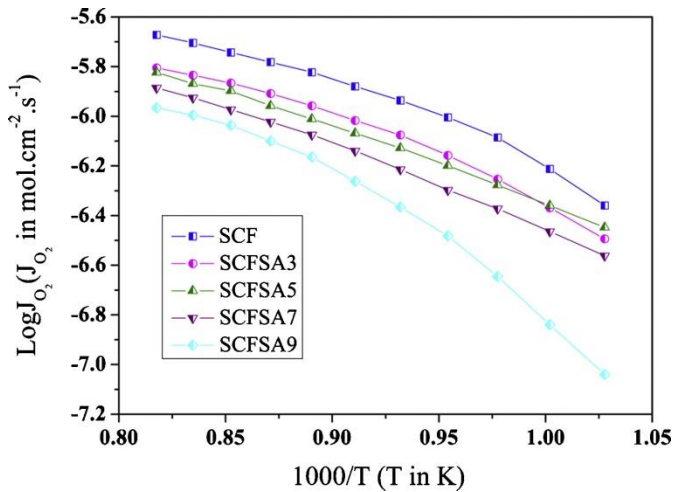


Рисунок 28– Логарифмическая зависимость кислородных потоков дисковых мембран на основе SCF и SrAl_2O_4 -SCF перовскитов от обратной температуры [37]

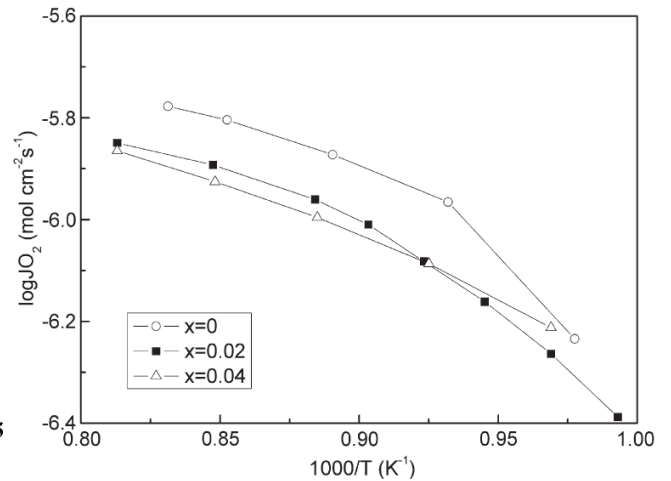


Рисунок 29– Логарифмическая зависимость кислородных потоков дисковых мембран на основе $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ перовскитов от обратной температуры [38]

Как уже отмечалось ранее, оксиды на основе SCF являются нестабильными в атмосфере CO_2 , в виду образования карбонатов на поверхности мембран. Это в свою очередь приводит к значительному уменьшению кислородной проницаемости мембран. Снижение отрицательного влияния CO_2 на кислородную проницаемость оксидов на основе SCF было продемонстрировано в работе [39]. Авторы показали, что кислородные потоки дисковых мембран состава $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SCFTa) остаются стабильными на протяжении 100 часов в атмосфере CO_2 , в отличие от SCF мембран, где деградация потоков продолжается до полного их прекращения (см. рисунок 30).

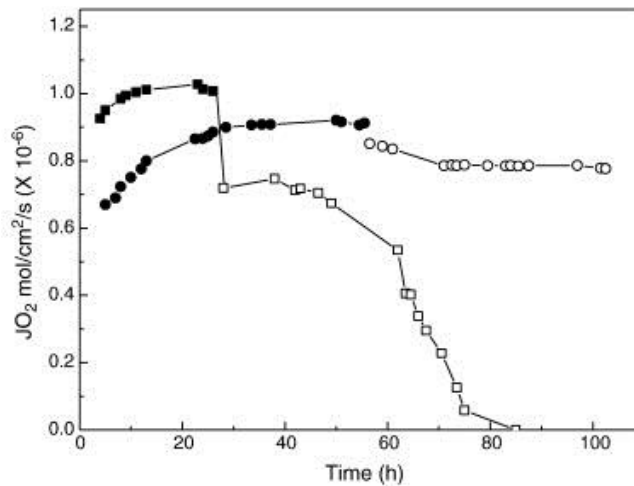


Рисунок 30 – Зависимость
кислородных потоков через дисковые
мембраны

($L=1$ мм) от времени; ■: SCF в He; □: SCF в CO₂; ●: SCFTa в He; ○: SCFTa в CO₂

[39]

Наилучшие значения кислородных потоков для оксидов на основе SCF, согласно работам [18-19], были достигнуты при частичном замещении катиона Sr^{2+} на катионы La^{2+} и Ba^{2+} . Причем, оксиды состава BSCF имеют наибольшие значения кислородной проницаемости на сегодняшний день. Еще в начале 2000-х годов Shao с соавторами [12, 68] продемонстрировали, что кислородная проницаемость на дисковых мембранах ($L=1$ мм) BSCF оксида составила $J_{O_2}=1.63$ мл/мин·см² при $T=950^{\circ}C$ и потоке гелия $F_{He}=80$ мл/мин, а лимитирующей стадией процесса кислородного транспорта является твердофазная диффузия ионов кислорода через мембрану оксида. Однако, для BSCF при $T \leq 850^{\circ}C$ в атмосфере кислорода характерно образование гексагональной структуры с чрезвычайно низкой кислородной подвижностью, при этом, как показали микроскопические исследования, гексагональная фаза локализуется по границам зерен, играя роль барьера для кислородного транспорта [51]. В результате кислородные потоки падают со временем: согласно долговременным тестам на стабильность при $T=750^{\circ}C$ (см. рисунок 31), кислородный поток BSCF оксида уменьшился на 50% от исходного спустя 240 часов [51].

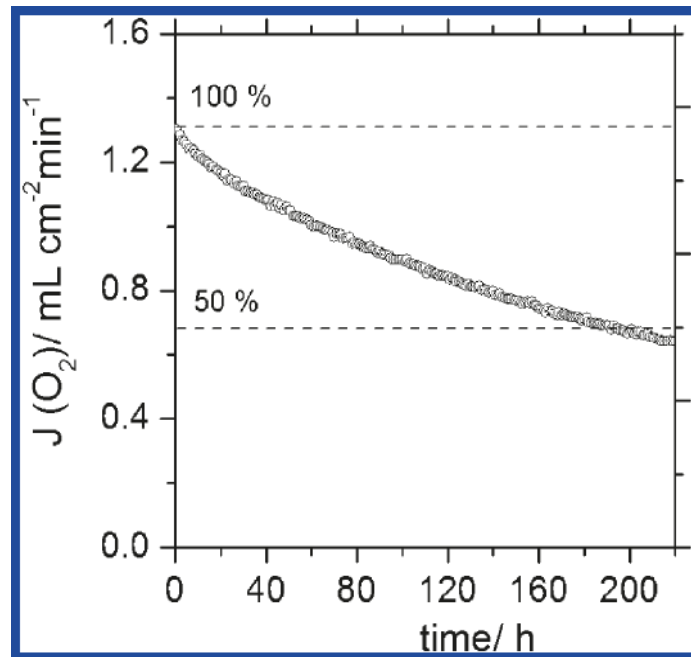


Рисунок 31 – Зависимость кислородной проницаемости дисковой мембраны BSCF от времени при $T=750^\circ\text{C}$ [51]

Кроме того, для материалов на основе BSCF, также, как и для SCF оксида, существует проблема образования устойчивых карбонатов на поверхности мембраны, что приводит к существенной деградации кислородных потоков. В работе [55] авторы показали, что кислородные потоки BSCF оксида снижаются практически до нулевых значений при подаче 15% CO_2 на проницаемую сторону дисковой мембраны (см. рисунок 32).

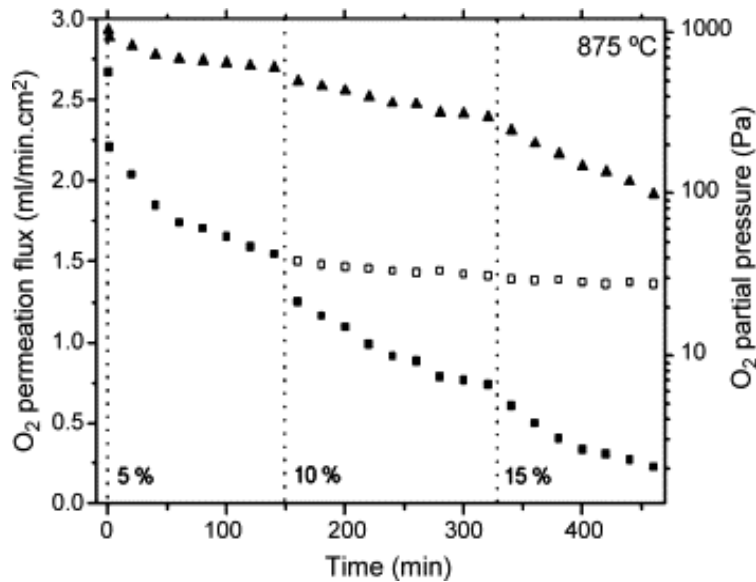


Рисунок 32 – Влияние CO_2 на кислородные потоки дисковой мембраны BSCF [55]

Кислородная проницаемость модифицированных оксидов на основе BSCF была продемонстрирована в ряде работ [21–26]; полученные результаты приведены в таблице 1. В работе [69] было изучено влияние концентрации допанта Zn^{4+} на кислородные потоки дисковых мембран оксида BSCF. Проведенные исследования показали высокие значения кислородных потоков, хотя проблема стабильности полученных соединений по отношению к образованию гексагональных фаз при $T=700\text{--}800^\circ\text{C}$ не была решена. По сравнению с недопированным BSCF образцом, кислородные потоки частично Zn-замещенных дисковых BSCF мембран были на 200% выше при низких температурах (700°C) и на 32% выше при высоких температурах (900°C) (см. рисунок 33). Стоит отметить, что при увеличении потока газа-носителя наблюдается увеличение значений кислородных потоков для оксидов состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (см. рисунок 34). Это позволило авторам предположить, что лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов кислорода через мембрану оксида. Однако, на наш взгляд, для описания механизма кислородного транспорта требуются более детальные исследования, в том числе с мембранами разной толщины.

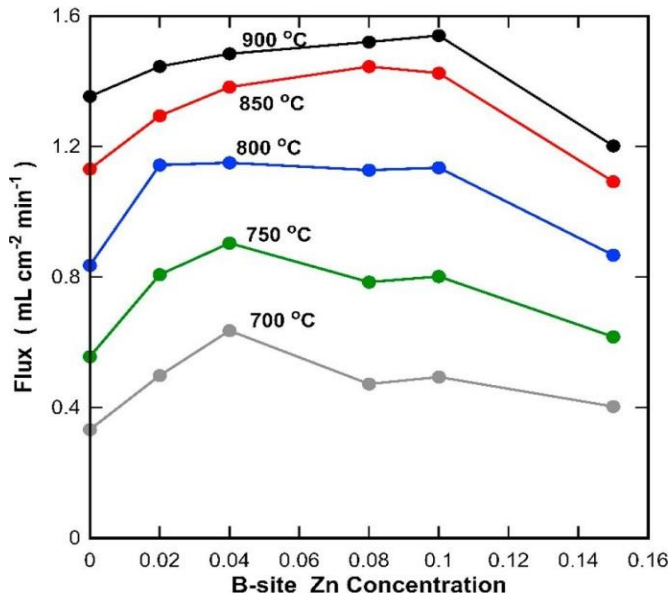


Рисунок 33 – Кислородные потоки дисковых мембран на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от концентрации Zn (x) [69]

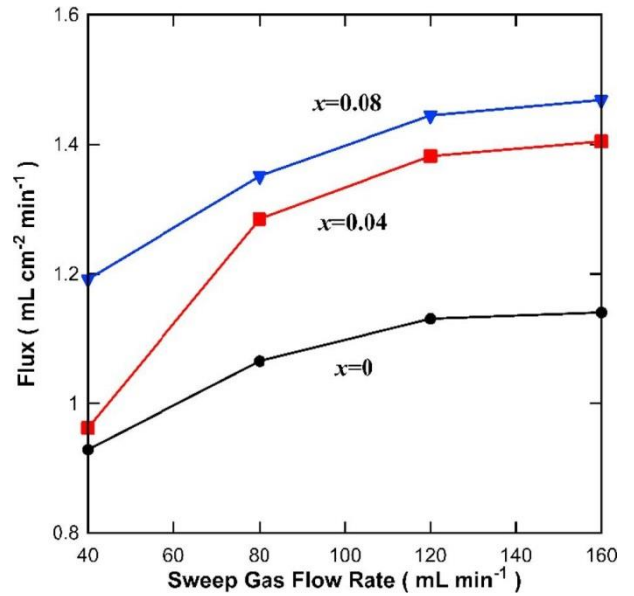


Рисунок 34 – Кислородные потоки $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ дисковых мембран в зависимости от скорости газа-носителя при $T=850^\circ\text{C}$ [69]

Согласно работе [18], допирование BSCF высокозарядными катионами W^{6+} приводит к стабилизации кислородных потоков в условиях воздействия CO_2 . Авторы показали, что в атмосфере, содержащей 20% CO_2 , происходит падение кислородных потоков в 2.2 и 1.4 раза для BSCF и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFW2) дисковых мембран, соответственно (см. рисунок 35). Несмотря на уменьшение кислородной проницаемости, кислородные потоки BSCFW2 дисковой мембраны стабилизируются после спада, в отличие от недопированного образца.

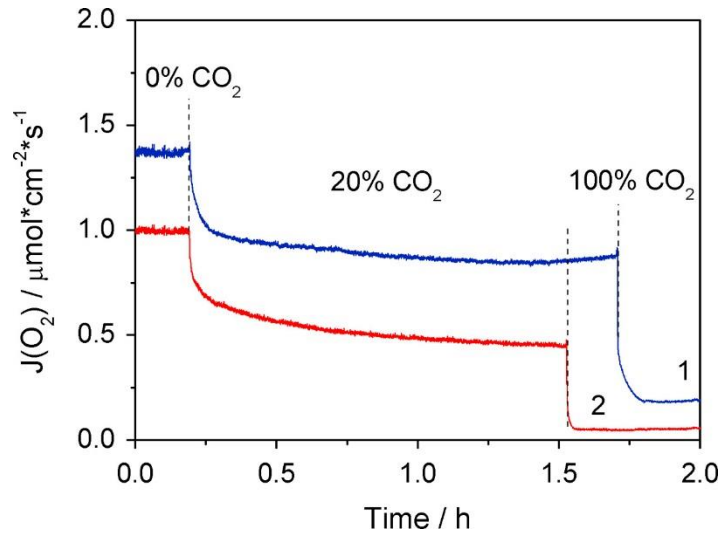


Рисунок 35 – Зависимость кислородного потока от времени для дисковых BSCFW2 (1) и BSCF (2) мембран в зависимости от содержания CO₂ [18]

Таблица 1 – Литературные данные по кислородным потокам, энергиям активации кислородного транспорта дисковых мембран на основе SCF и BSCF оксидов

Состав	Условия	L, мм	J_{O_2} , мкмоль/ сек·см ²	E_a , кДж/моль
SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} [11]	T=800°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	1	1.12	86
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} [68]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	1	1.42	42
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} [22]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	1	1.33	31–48
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} [69]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	1	1.26	–
SrCo _{0.8} Fe _{0.1} Nb _{0.1} O _{3-δ} [40]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	1	1.55	–
Sr(Co _{0.8} Fe _{0.2}) _{0.98} Zr _{0.02} O _{3-δ} [38]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	1	1.25	–
Sr(Co _{0.8} Fe _{0.2}) _{0.9} Ta _{0.1} O _{3-δ} [39]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	1	0.85	–
SrAl ₂ O ₄ -SCF(3%) [52]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	1	1.35	–
Sr(Co _{0.8} Fe _{0.1}) _{0.8} Ti _{0.2} O _{3-δ} [41]	T=950°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	1	0.66	69.6±10.1

$\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.1}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ [20]	$T=900^\circ\text{C};$ $p\text{O}_{2.1}=0.2$ атм	1.5	0.86	55 ± 10
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ [69]	$T=900^\circ\text{C};$ $p\text{O}_{2.1}=0.2$ атм	1	1.45	–
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.79}\text{Fe}_{0.2}\text{Y}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ [71]	$T=900^\circ\text{C};$ $p\text{O}_{2.1}=0.2$ атм.	1.2	1.25	–
$(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ [70]	$T=900^\circ\text{C};$ $p\text{O}_{2.1}=0.2$ атм	1	1.20	34–64
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [53]	$T=900^\circ\text{C};$ $p\text{O}_{2.1}=0.2$ атм	1	1.42	50
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ [18]	$T=900^\circ\text{C};$ $p\text{O}_{2.1}=0.2$ атм	1.6	1.32	65

1.3.4.2 Модификация поверхности мембран

Движущей силой кислородного транспорта через мембрану из СКЭП оксида толщиной L является градиент химического потенциала кислорода. Как известно, если $L < L_c$, реакции на поверхности становятся лимитирующим фактором кислородной проницаемости. В этом случае повысить скорость поверхностного обмена кислорода и, следовательно, общий кислородный поток, можно за счет увеличения активной поверхностной площади мембраны с помощью нанесения пористого слоя или путем нанесения катализаторов (например, Pt, Ag и др.) на поверхность мембраны [20]. Использование катализаторов может понизить рабочую температуру СКЭП мембран/катодов, что является одной из ключевых технологических проблем их применения.

Влияние каталитического слоя платины на пористом слое дисковой мембраны на основе SCFAL было продемонстрировано в работе [72]. Результаты исследований кислородной проницаемости мембран состава $\text{Sr}_{0.77}\text{Fe}_{0.54}\text{Al}_{0.46}\text{O}_{2.54-\delta}$ с модифицированной поверхностью (с проницаемой стороны мембраны) показали увеличение значения кислородного потока в 1.7 раз, причем энергия активации уменьшилась с 121 кДж/моль до 56 кДж/моль. Однако в работе [20] при нанесении серебра (Ag) на поверхность с проницаемой стороны мембраны $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ не наблюдалось изменение энергии активации процесса кислородного транспорта. Авторы связывают это с тем, что серебро не понижает энергию активации лимитирующей стадии, а лишь эффективно принимает и доставляет электроны до катионов В (например, Fe^{4+}), т.е. формально увеличивает

концентрацию активных центров на поверхности мембраны (т.е. предэкспоненциальный фактор).

Нанесение пористых слоев оксида $\text{LaSr}_{0.3}\text{CoO}_3$ (LSC) на поверхность с проницаемой стороны дисковой мембраны BSCF [73] (см. рисунки 36 и 37) приводит к увеличению кислородных потоков в 1.5–2 раза. Авторы отмечают, что даже при модификации поверхности кислородная проницаемость для всех толщин BSCF мембраны ($L=0.5\text{--}1.5$ мм) ограничивалась взаимным влиянием кинетики поверхностных реакций и диффузии ионов кислорода через слой оксида.

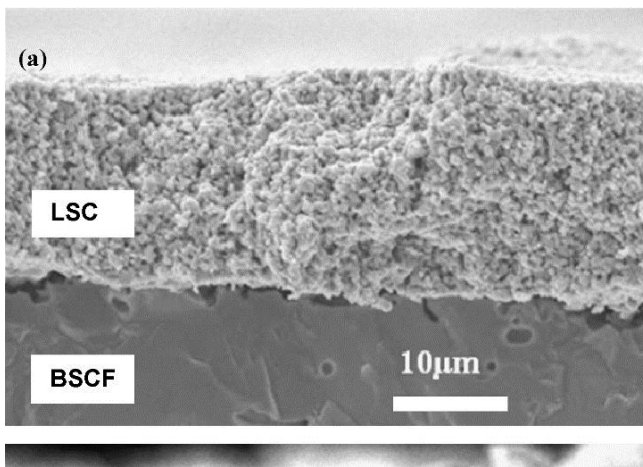


Рисунок 36 – Микрофотография СЭМ BSCF мембраны с нанесенным пористым слоем оксида LSC ($20\mu\text{m}$) [73]

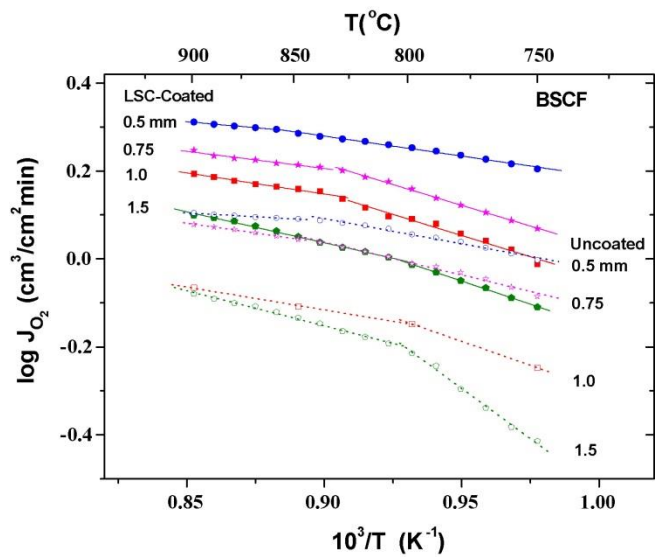


Рисунок 37 – Температурная зависимость кислородных потоков BSCF дисковых мембран для различных толщин ($L=0.5\text{--}1.5$ мм) с покрытием LSC и без него [73]

1.3.4.3 Кислородная проницаемость микротрубчатых мембран

В последнее время в литературе наблюдается рост публикаций, связанных с исследованием кислородной проницаемости тонкостенных микротрубчатых (МТ) мембран («hollow fibers» в англоязычной литературе), в которых тонкий газоплотный слой расположен между пористыми слоями, что обеспечивает механическую стабильность МТ мембраны. Толщина газоплотного слоя МТ мембран, как правило, варьируется от 50 до 150 мкм, что существенно меньше толщины дисковых мембран ($L=1$ мм). Развитые поверхности пористых слоев и малая толщина газоплотного слоя приводят

к значительному увеличению кислородных потоков. МТ мембраны считаются перспективными для применений, в которых требуется устойчивость к термомеханическим нагрузкам. Как в области сепарации кислорода, так и при генерации электроэнергии с помощью ТОТЭ МТ мембраны обеспечивают более высокую удельную мощность, простоту герметизации, механическую прочность, устойчивость к термоциклированию, что обеспечивает возможность их быстрого запуска.

В работе [41] было проведено сравнение кислородных потоков дисковых и МТ мембран состава $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCFT20). Согласно полученным данным, МТ мембрана обладала более высоким значением кислородного потока $J_{\text{O}_2} \sim 1.4 \times 10^{-6}$ моль/с см^2 , в сравнении со значением $J_{\text{O}_2} \sim 9 \times 10^{-7}$ моль/с $\cdot \text{см}^2$ для дисковой мембраны толщиной в 1 мм. Энергии активации процесса кислородного транспорта составили 58.2 ± 3.0 кДж/моль и 69.6 ± 10.1 кДж/моль для МТ и дисковой мембран, соответственно. Согласно проведенному авторами анализу, процесс кислородного транспорта как для дисковой мембраны SCFT20 с толщиной в 1 мм, так и для МТ мембраны контролируется как объемной диффузией, так и кинетикой поверхностных реакций. Следует отметить, что при анализе авторы не учитывали специфику кислородного транспорта в МТ мембранах, поэтому их выводы вызывают сомнения.

В 2005 году были получены микротрубчатые мембраны на основе оксида BSCF, что позволило увеличить значение кислородных потоков в 2.5 раза в сравнении с потоками, получаемыми с помощью традиционных дисковых мембран. Это вызвало большой интерес к созданию и модификации мембран на основе BSCF микротрубчатой формы [74]. Значения кислородных потоков и энергии активации МТ мембран для ряда соединений на основе SCF/BSCF представлены в таблице 2.

Известно, что формирование специфической пористой структуры МТ мембран в методе фазовой инверсии возникает за счет разницы в коэффициентах диффузии растворителя и коагулянта [75]. Согласно работе [75], в процессе приготовления МТ мембран можно варьировать такие характеристики как вязкость раствора, скорость экструзии, температуру спекания и т.д., таким образом, изменять морфологию материала и получать мембраны с различной пористостью и расположением газоплотного слоя. В работе [76] авторы продемонстрировали влияние морфологии МТ мембран на кислородную проницаемость оксида BSCF. Наилучшие транспортные характеристики были достигнуты на МТ мембране BSCF, имеющей газоплотный слой (200 мкм),

расположенный на внутренней стороне мембраны, и пористый – на внешней стороне ($T_{\text{спекания}} = 1050^\circ\text{C}$), рисунок 38. Авторы отмечают, что при спекании МТ мембраны BSCF при $T > 1050^\circ\text{C}$ специфическая структура исчезает, и, как следствие, наблюдается снижение кислородных потоков, рисунок 39. Следует отметить, что в данном исследовании кислородные потоки оставались стабильными на уровне $J_{\text{O}_2} \sim 8.5$ мл/мин·см² в течение 120 часов при $T = 900^\circ\text{C}$.

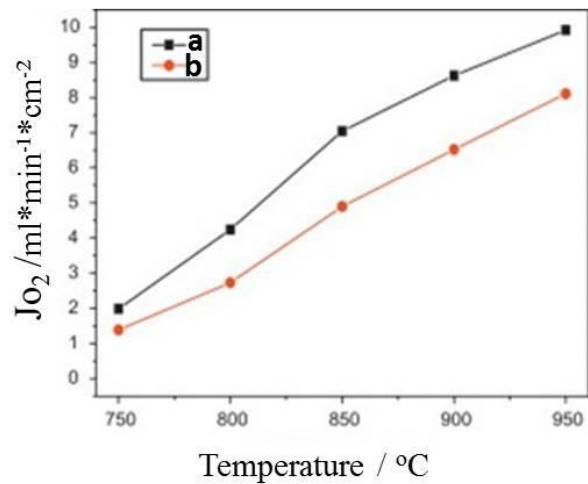
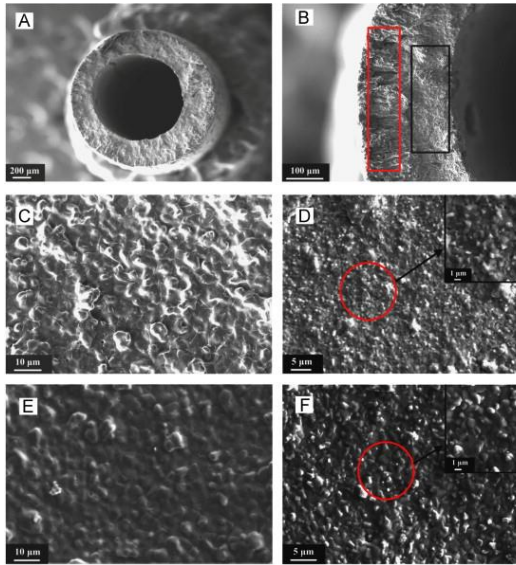


Рисунок 38 – Микрофотографии СЭМ МТ мембран на основе BSCF [76]

Рисунок 39 – Температурная зависимость кислородных потоков МТ мембран на основе BSCF: а) $T_{\text{спекания}} = 1050^\circ\text{C}$; б) $T_{\text{спекания}} = 1100^\circ\text{C}$ [76]

Высокие значения кислородных потоков удалось получить в работе [77] по исследованию МТ мембран на основе перовскита $\text{BaBi}_{0.05}\text{Sc}_{0.1}\text{Co}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ (BBSC). Согласно микрофотографии, представленной на рисунке 40, МТ мембрана имеет газоплотный слой на внешней стороне и пористый на внутренней. Проведенные исследования показали, что значение кислородного потока через МТ мембрану на основе оксида BBSC составило $J_{\text{O}_2} \sim 11.4$ мл/мин·см² ($T = 950^\circ\text{C}$; $F_{\text{Ar}} = 240$ мл/мин), рисунок 41. Построение кислородных потоков от обратной температуры, с целью определения энергии активации процесса, привело к неаррениусовской зависимости кривых. Энергия активации процесса кислородного транспорта составила 127 кДж/моль при $T = 600\text{--}800^\circ\text{C}$, однако при увеличении $T(^\circ\text{C})$ наблюдалось ее уменьшение на 20–50% и появление зависимости от

скорости газа-носителя, рисунок 41. Наблюдаемые эффекты авторы связывают с изменением лимитирующей стадии процесса кислородного транспорта и преимущественным влиянием кинетики поверхностных реакций. Однако, на наш взгляд, проведенный анализ является поверхностным и на его основе нельзя сделать однозначные выводы.

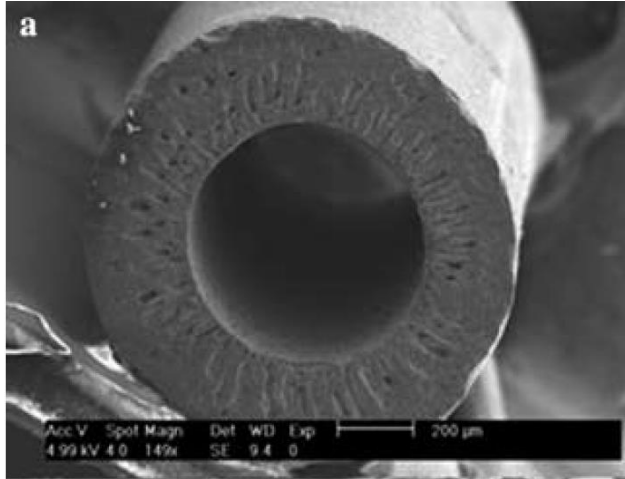


Рисунок 40 – Микрофотография СЭМ
МТ мембраны на основе
 $\text{BaBi}_{0.05}\text{Sc}_{0.1}\text{Co}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ (BBSC) [77]

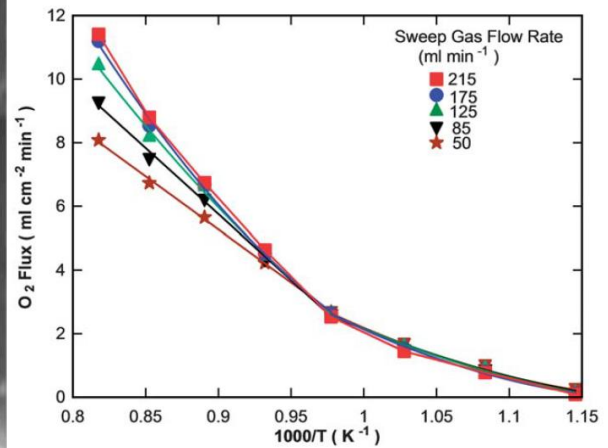


Рисунок 41 – Температурная
зависимость кислородных потоков МТ
мембран на основе BBSC от обратной
температуры [77]

На сегодняшний день наибольшее значение кислородного потока, полученное для МТ мембран на основе СКЭП оксидов, продемонстрировано в работе [78]. Авторы показали, что при полном замещении катионов Fe на Cu полученное значение кислородного потока через МТ мембрану на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BSCC) составляет $J_{\text{O}_2} \sim 27$ мл/мин·см² (при $T=950^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_{2,1}}=0.2$ атм, $F_{\text{He}}=400$ мл/мин), рисунок 42. Положительный эффект допирования авторы связывают с каталитическими свойствами меди, а также со специфической морфологией МТ мембраны, характеризующейся наличием тонкого газоплотного слоя внутри пористой структуры, рисунок 43. Однако, результаты *in situ* дифрактометрии показали существование гексагональной фазы перовскита, которое, как уже отмечалось ранее, негативно сказывается на долговременной стабильности работы мембран.

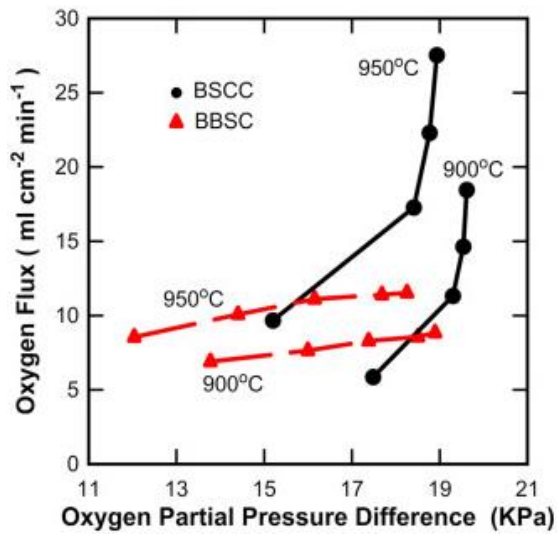


Рисунок 42 – Зависимость кислородных потоков МТ мембран на основе BSCC и BBSC оксидов от парциального давления кислорода [78]

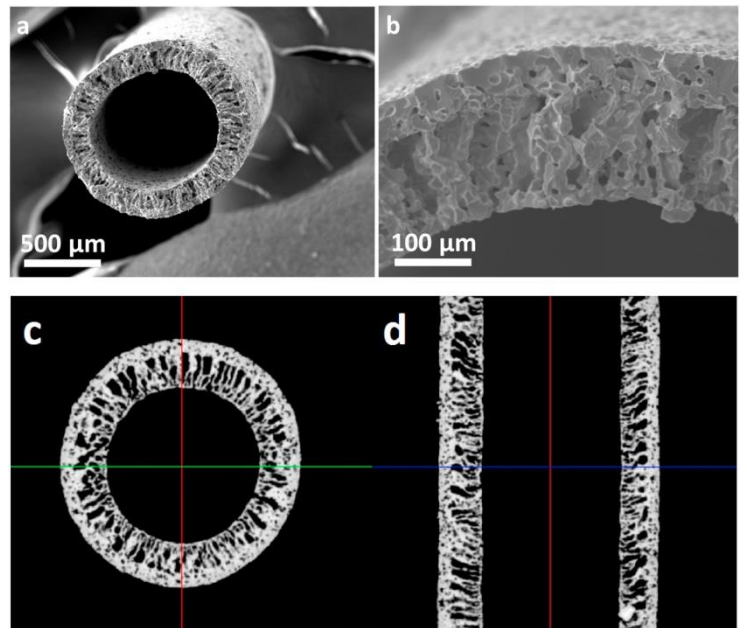


Рисунок 43 – Микрофотографии СЭМ МТ мембран на основе BSCC [78]

Таблица 2 – Литературные данные по кислородным потокам, энергиям активации кислородного транспорта МТ мембран на основе SCF/BSCF оксидов

Состав	Условия	Толщина стенки, мм	J_{O_2} , мкмоль/сек·см ²	E_a , кДж/моль
$Sr(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$ [41]	T=950°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	0.30	1.4	–
$SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$ [79]	T=950°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	0.30	2.6	35–45
BSCF [74]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	0.72	2.2	–
BSCF [78]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	0.30	2.9	91
$BaCo_xFe_yZr_zO_{3-\delta}$ (x + y + z=1) [80]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	0.14	2.4	–
$BaBi_{0.05}Sc_{0.2}Co_{0.75}O_{3-\delta}$ (BBSC) [78]	T=920°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	0.17	10.2	–
$BaBi_{0.05}Sc_{0.1}Co_{0.85}O_{3-\delta}$ (BBSC) [78]	T=920°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	0.17	4.1	–
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCFW2) [81]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	0.51	4.2	–
$BaBi_{0.05}Co_{0.8}Nb_{0.15}O_{3-\delta}$ (BBCN) [77]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	0.45	5.2	–
$Bi_{0.05}Sc_{0.1}Co_{0.85}O_{3-\delta}$ [77]	T=920°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	0.17	6.6	127
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.175}Y_{0.025}O_{3-\delta}$ [82]	T=900°C; $p_{O_{2.1}}=0.2$ атм	0.33	4.6	–

Следует отметить, что при сравнении кислородных потоков для МТ мембран авторы не учитывают то, что мембраны имеют различную микроструктуру,

следовательно, различную величину поверхности. При анализе кислородных потоков авторы используют те же формулы, что и для дисковых мембран:

$$J_{O_2} = \gamma(T)(pO_{2.1}^n - pO_{2.2}^n), \quad (1.27)$$

где $pO_{2.1}$, $pO_{2.2}$ – парциальное давление кислорода на входе и выходе мембранного реактора, соответственно [17-21]. В случае симметричных дисковых мембран использование уравнения (1.27) представляется приемлемым, однако для МТ мембран, на наш взгляд, необходимо учитывать особенности их геометрии. Очевидно, что парциальное давление кислорода ($pO_{2.2}$) вдоль мембраны существенно меняется. В результате, для достаточно длинных мембран при повышении температуры $pO_{2.2}$ на выходе может иметь значение близкое к $pO_{2.1}$ и слабо зависеть от температуры, что формально означает снижение энергии активации до нуля. Таким образом, чтобы получать корректные значения E_a необходимо проводить дополнительные исследования и моделирование процесса кислородного транспорта в МТ мембранах. При всем многообразии работ по исследованию кислородной проницаемости МТ мембран, в литературе отсутствует корректный анализ кислородных потоков, данные по лимитирующим стадиям процесса довольно противоречивы. К тому же, авторы многих работ при сравнении полученных данных с литературными не учитывают геометрические особенности и микроструктуру МТ мембран.

1.4 СКЭП оксиды в качестве электродов для ТОТЭ

В настоящее время одной из главных мировых проблем является проблема сокращения запасов традиционных энергетических ресурсов. В связи с этим, на первый план выступают задачи повышения энергоэффективности и энергосбережения. Одним из наиболее перспективных решений является создание топливных элементов, которые эффективно (КПД ~ 60–80%) трансформируют углеводородное топливо и/или водород в электроэнергию, минуя малоэффективные процессы горения [83]. Основные типы топливных элементов представлены в таблице 3 [84].

Таблица 3 – Основные типы топливных элементов [84]

Тип топливного элемента	Реакция на аноде	Электролит	Реакция на катоде	Температура, °С
Щелочной ТЭ (Alkaline fuel cell — AFC)	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Раствор KOH	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	70–250
ТЭ с протонно-обменной мембраной (Proton-exchange membrane fuel cell — PEMFC)	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Протонно-обменная мембрана	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	80–100
Метанольный ТЭ (Direct-methanol fuel cell — DMFC)	$2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$	Протонно-обменная мембрана	$3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	60
ТЭ на основе ортофосфорной кислоты (Phosphoric-acid fuel cell — PAFC)	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Раствор фосфорной кислоты	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	150–220
ТЭ на основе расплавленного карбоната (Molten-carbonate fuel cell — MCFC)	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$	Расплавленный карбонат	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$	600–1000
Твердо-оксидный ТЭ (Solid-oxide fuel cell — SOFC)	$2\text{H}_2 + 2\text{O}_2^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Смесь оксидов	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}_2^-$	600–1000

Преимуществами твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) являются высокая эффективность процесса, возможность использования разного вида топлива, в том числе природный газ и биогаз. В ТОТЭ газоплотный тонкий слой оксидного электролита находится между двумя пористыми электродами. На катоде происходит восстановление молекулярного кислорода воздуха до оксид-ионов электронами из внешней цепи. Оксид ионы диффундируют через электролит и окисляются на аноде при взаимодействии с топливом. Образующиеся при этом электроны поступают во внешнюю цепь и через внешнюю нагрузку попадают на катод (см. рисунок 44) [85].

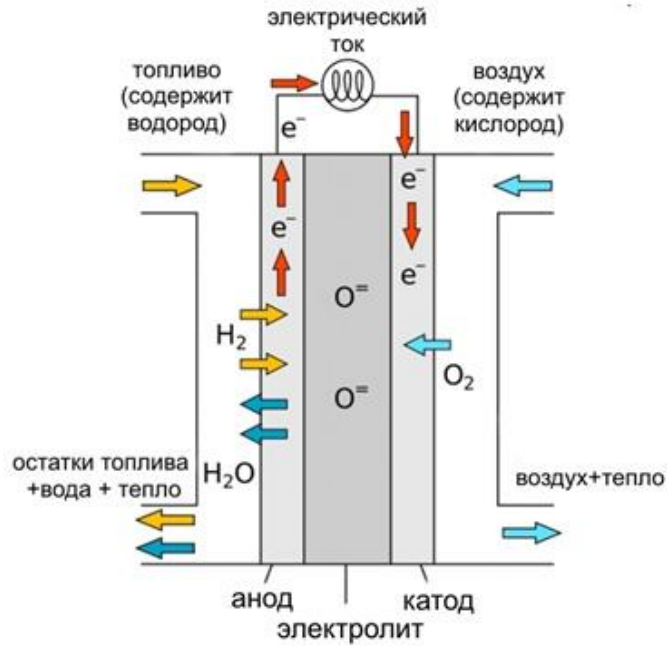


Рисунок 44 – Схема принципа действия ТОТЭ [85]

Конструкции ТОТЭ разделяют на планарные, трубчатые, сегментные, блочные, монолитные и т.д. [90]. Планарные ТОТЭ (см. рисунок 45) считаются более эффективными при генерации энергии большой мощности. Однако стоит отметить, что для данного вида характерны конструкционные потери, из-за которых возникают дополнительные требования к электродным материалам (уменьшение слоевого сопротивления электрода, увеличение проводимости, уменьшение толщины и т. д.) [86]. Однако, существуют области, в которых трубчатая конструкция ТОТЭ (см. рисунок 46) предпочтительнее. Примером может быть мобильные и портативные генераторы электроэнергии для легких транспортных средств, военной и бытовой техники, различных гаджетов, для которых важным параметром является скорость запуска ТОТЭ, устойчивость к термоциклированию и электрической нагрузке [86].

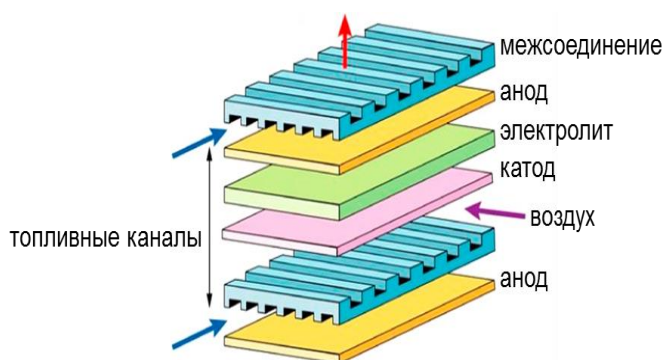


Рисунок 45 – Схема устройства ТОТЭ планарного типа [87]

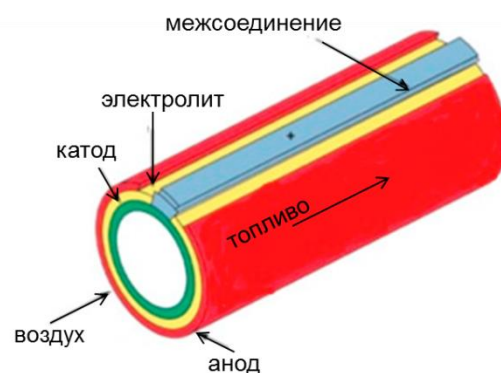


Рисунок 46 – Схема устройства ТОТЭ трубчатого типа [87]

Рабочая температура ТОТЭ может варьироваться от 600°C до 1000°C, что позволяет использовать различные типы топлива без специальной предварительной обработки. Однако такие высокие температуры требуют соответствующих электродных материалов и материала электролита, проявляющих структурную стабильность с сохранением высоких электрохимических характеристик. Считается, что при понижении температуры эффективность работы ТОТЭ значительно понижается из-за поляризационного сопротивления, возникающего на катодных материалах. Проблема создания среднетемпературных твёрдооксидных топливных элементов до сих пор не решена, несмотря на многочисленные исследования в данной области. Одним из перспективных направлений её решения является поиск новых катодных материалов, обладающих высокой электронной проводимостью и подвижностью кислорода при средних температурах, а также химически и термомеханически согласованных с другими компонентами ТОТЭ. Снижение температуры, с одной стороны, приводит к снижению скоростей деградации мембранных материалов, а с другой, снижает требования к конструкционным материалам генераторов [87].

1.4.1 Катодные материалы

Традиционными катодными материалами в ТОТЭ являются перовскиты состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, существенным недостатком которых является взаимодействие с материалом электролита (YSZ и GDC) с образованием примесных фаз, препятствующих кислородному транспорту [92]. Согласно работам [51–52, 56], BSCF является наиболее перспективным катодным материалом для ТОТЭ. Первые исследования в данной области были проведены Shao и др. в работе [51]. По результатам

исследований наибольшие значения плотностей мощности составили 1010 и 402 мВт×см² при T=600°C и T=500°C, соответственно. Однако, несмотря на отличные электрохимические характеристики, очевидным недостатком BSCF является высокий КТР с величиной более $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в температурном диапазоне T= 50–1000°C [56]. Кроме того, структурная нестабильность BSCF в атмосфере CO₂ приводит к увеличению поляризации и омического сопротивления электродного материала. Многие группы исследователей [56, 93] связывают большие значения КТР BSCF с высоким содержанием кобальта в структуре. Однако, исследования проведенные в работе [94] показали, что уменьшение содержания кобальта за счет увеличения железа не приводит к улучшению электрохимических характеристик материала. По результатам работы, увеличение содержание железа (более 20%) в структуре BSCF приводит к уменьшению электропроводности и повышению удельного сопротивления.

Одним из способов регулирования функциональных свойств катодного материала на основе BSCF является модификация поверхности электрода. В работе [95] авторы продемонстрировали улучшенные катодные характеристики оксида на основе BSCF с SDC-слоем на поверхности в трубчатой конструкции ТОТЭ. Производительность ячейки была значительно улучшена, и пиковая плотность мощности при использовании водорода в качестве топлива достигла значения 495 мВт×см² (T=700°C).

Модификация поверхности BSCF с помощью нанесения слоя каталитически активного оксида CoO_x позволила значительно увеличить электропроводность катодного материала BSCF, а значение пиковой плотности мощности достигло значения 463 мВт×см² при T=500°C [96].

В литературе известны примеры получения катодных материалов путем допирования BSCF высоко-зарядными катионами (Nb, W). Так, общее удельное сопротивление (ASR) Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.7}Fe_{0.3})_{0.6875}W_{0.3125}O_{3-δ} (BSCFW) катода составляет 0.034 Ом×см² при T=650°C в начале эксперимента и 0.039 Ом×см² спустя 60 часов (см. рисунок 47), что в несколько раз ниже, чем для традиционных катодных материалов [22].

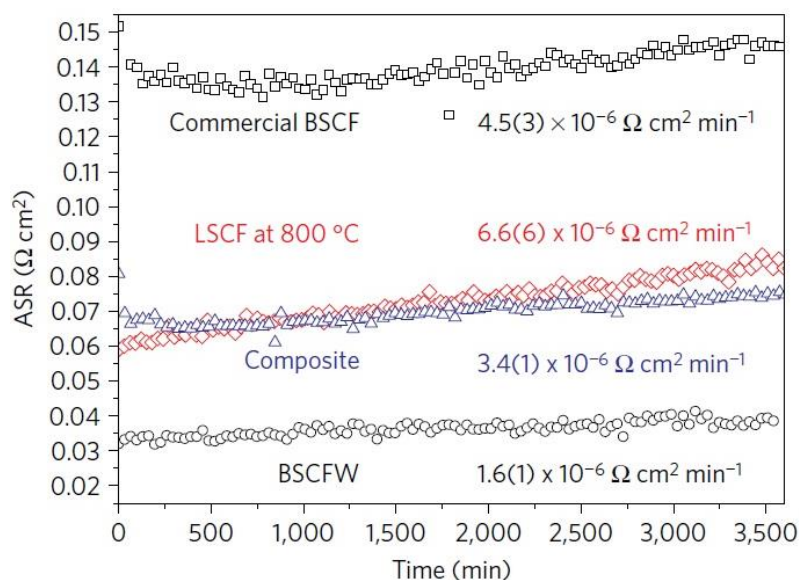


Рисунок 47 – Зависимость ASR катодных материалов от времени [22]

Таким образом, при разработке ТОТЭ задача поиска новых катодных материалов и модифицирование функциональных свойств известных является актуальной. Считается, что производительность ТОТЭ при $T \leq 750^\circ\text{C}$ определяется падением напряжения на катоде, поэтому для среднетемпературных и низкотемпературных ТОТЭ важное значение имеет разработка катодных материалов, обладающих низким удельным сопротивлением и поляризуемостью (т.е. высокими скоростями кислородного обмена).

Заключение к главе 1

Обзор литературных данных показывает, что перовскит состава $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) обладает высокими транспортными свойствами и является перспективным материалом для различных технологических процессов. Однако, существенным недостатком SCF является фазовая нестабильность при пониженных парциальных давлениях кислорода, а также в атмосфере CO_2 . Это, в свою очередь, приводит к падению кислородных потоков и деградации материала. Для решения данной проблемы в литературе активно используется допирование SCF катионами со стабильной степенью окисления (Al^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+}). Однако, как правило, повышение фазовой стабильности допированных соединений сопровождается значительным падением кислородной проницаемости мембранных материалов. Наиболее высокие значения кислородной проницаемости наблюдают при допировании SCF оксида в А-подрешетке. При этом,

катоды для ТОТЭ из перовскита $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) на сегодняшний день имеют наилучшие значения по объемному и поляризационному сопротивлению, а мембраны демонстрируют одни из самых высоких значений кислородной проницаемости. Тем не менее, для структуры BSCF оксида характерны низкая химическая стабильность в CO_2 атмосфере, а также фазовые превращения при $T \leq 850^\circ C$ с образованием различных полиморфных форм, что сопровождается падением транспортных характеристик.

Данные по кислородной проницаемости дисковых мембран на основе SCF и BSCF оксидов довольно противоречивы. Особенностью мембран на основе SCF является нелинейная зависимость кислородных потоков в координатах Аррениуса, которую в литературе связывают со структурным переходом «перовскит – браунмиллерит», сменой лимитирующей стадии кислородной проницаемости или изменением кислородной стехиометрии в ходе температурных измерений [30, 31].

Согласно литературным данным, геометрия микротрубчатых мембран считается наиболее перспективной для промышленного применения в инновационных технологиях. Исследования кислородной проницаемости микротрубчатых мембран на основе BSCF оксидов показали аномально высокие значения кислородной проницаемости. Однако, как правило, авторы не учитывают микроструктурные особенности мембран при сравнении кислородных потоков. К тому же, анализ кислородных потоков и определение лимитирующих стадий процесса кислородного транспорта в МТ мембранах требует учета их геометрических параметров.

Согласно данным, представленным в работах [23–24, 45], перовскиты со смешанной проводимостью на основе кобальтита и феррита стронция (в частности, $Sr_{1-y}Ba_yCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$) являются сегнетоэластиками. Создание композиционного беспорядка в структуре SCF и BSCF оксида, путем изоморфного замещения сегнетоактивными высокозарядными катионами со стабильной степенью окисления (Nb, Ta, Mo, W) позволяет значительно улучшить фазовую и химическую стабильность материалов. Данный подход к СКЭП оксидам открывает новые возможности целенаправленного регулирования транспортных и термомеханических свойств рассматриваемых материалов.

Таким образом, **целью данной работы** является разработка новых материалов для кислород-проницаемых мембран и катодов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) путем частичного изоморфного замещения кобальта катионами W^{6+}/Mo^{6+} в

перовскитах состава $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF); исследование строения и функциональных свойств материалов состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) (SCFW $_x$) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (BSCFM $_x$).

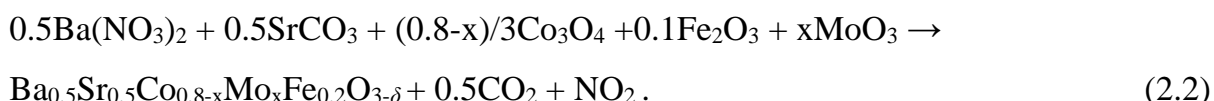
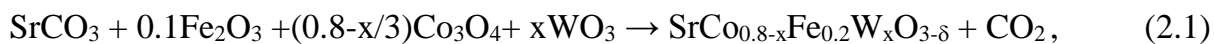
Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтез и определение фазового состава образцов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, определение влияния допантов $\text{W}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$ на фазовые переходы «перовскит – браунмиллерит» и «гексагональный – кубический перовскит» в SCF и BSCF оксидах, соответственно.
2. Исследование кристаллической структуры и микроструктуры образцов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) (SCFW $_x$) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (BSCFM $_x$). Построение равновесной фазовой диаграммы « $3-\delta - \lg p\text{O}_2 - T$ » для материала состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05$) (BSCFM5).
3. Изучение кислородной проницаемости дисковых мембран состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) (SCFW $_x$) в зависимости от давления, температуры и толщины мембраны. Определение лимитирующей стадии кислородного транспорта.
4. Изучение кислородной проницаемости микротрубчатых (МТ) мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05$) (BSCFM $_x$) в зависимости от температуры и давления. Определение лимитирующей стадии кислородного транспорта.
5. Исследование стабильности работы дисковых мембран на основе $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SCFW $_x$) и микротрубчатых мембран $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFM $_x$) в атмосфере CO_2 и режиме термоциклирования.
6. Исследование возможности использования перовскитов на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в качестве катодных материалов для ТОТЭ; изучение электропроводности и совместимости с материалом электролита.

2 Объекты и методы исследования

2.1 Синтез перовскитоподобных оксидов $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$)

Синтез исследуемых образцов состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) (SCFW_x) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (BSCFM_x) проводили керамическим методом из оксидов металлов, карбоната стронция и нитрата бария (квалификации ХЧ), согласно уравнениям:



В стехиометрическую смесь реагентов добавляли этиловый спирт (1мл на грамм смеси) и перемешивали в шаровой планетарной мельнице АГО-2 (ускорение 20g) в течение 30 сек для гомогенизации смеси порошков. Затем смесь прокаливали на воздухе ($T=900^\circ\text{C}$) в течение 6 часов для удаления CO_2 и NO_2 , после чего снова гомогенизировали в шаровой мельнице. Из высушенного порошка прессовали дисковые мембраны диаметром 16–18 мм и толщиной $L=1.65\text{--}2.53$ мм. Поливиниловый спирт был использован в качестве пластификатора. Дисковые мембраны прессовали с помощью холодной прессовки, после чего таблетки отжигали на воздухе при температурах, представленных в таблице 4. Для изменения кислородной стехиометрии оксидов использовали различную обработку: медленное охлаждение в печи, отжиг при $T=950^\circ\text{C}$ в динамическом вакууме ($p\text{O}_2 \sim 10^{-5}$ атм) с последующей закалкой образцов до комнатной температуры.

Модификацию поверхности дисковых мембран на основе оксидов SCFW_x проводили с помощью нанесения серебра на поверхность дисковой мембраны как со стороны высокого давления кислорода ($p\text{O}_{2.1}$), так и со стороны низкого давления кислорода ($p\text{O}_{2.2}$). На поверхность мембраны наносили раствор $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($C=1.23 \cdot 10^{-2}$ г/мл), затем прокаливали при $T=200^\circ\text{C}$ в течение 1 часа для разложения оксалата серебра и образования частиц металлического серебра.

Таблица 4 – Температуры спекания нестехиометрических оксидов

Соединение		Температура, °С
$\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	x=0 (SCF)	1220
$\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SCFW _x)	x=0.02 (SCFW2)	1250
	x=0.03 (SCFW3)	1260
	x=0.05 (SCFW5)	1280
	x=0.1 (SCFW10)	1320
	x=0.2 (SCFW20)	1430
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	x=0 (BSCF)	1100
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFM _x)	x=0.02 (BSCFM2)	1138
	x=0.03 (BSCFM3)	1148
	x=0.05 (BSCFM5)	1150
	x=0.06 (BSCFM6)	1160
	x=0.08 (BSCFM8)	1170
	x=0.09 (BSCFM9)	1183
	x=0.15 (BSCFM15)	1200

2.2 Получение МТ мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ (x=0, 0.05)

Микротрубчатые мембраны состава BSCF и BSCFM5 были приготовлены с помощью метода фазовой инверсии [95], экспериментальная установка представлена на рисунке 48. В качестве растворителя и полимера использовали н-метил-пирролидон (NMP) и полисульфон (PESf), соответственно. Дистиллированная вода использовалась в качестве внешнего и внутреннего коагулянта. Смесь, состоящую из 62.96% порошка BSCFM_x (BSCF) после 900°C, 7.40% PESf и 29.63% NMP гомогенизировали в стальных барабанах с помощью валковой мельницы в течение 60 часов. После дегазации с помощью вакуумирования полимерный раствор выдавливали через фильеру с воздушным зазором 0.5 см в ванну с коагулянтом. Полученные таким образом микротрубчатые мембраны в течение часа выдерживали в коагулянте для удаления растворителя, затем просушивали на воздухе и спекали в следующем режиме: медленный нагрев до T=600°C и выдержка в течение часа при данной температуре для удаления органического связующего, затем нагрев до T=1150°C и выдержка в течение 6 часов на воздухе. Геометрические параметры МТ мембран представлены в таблице 5.

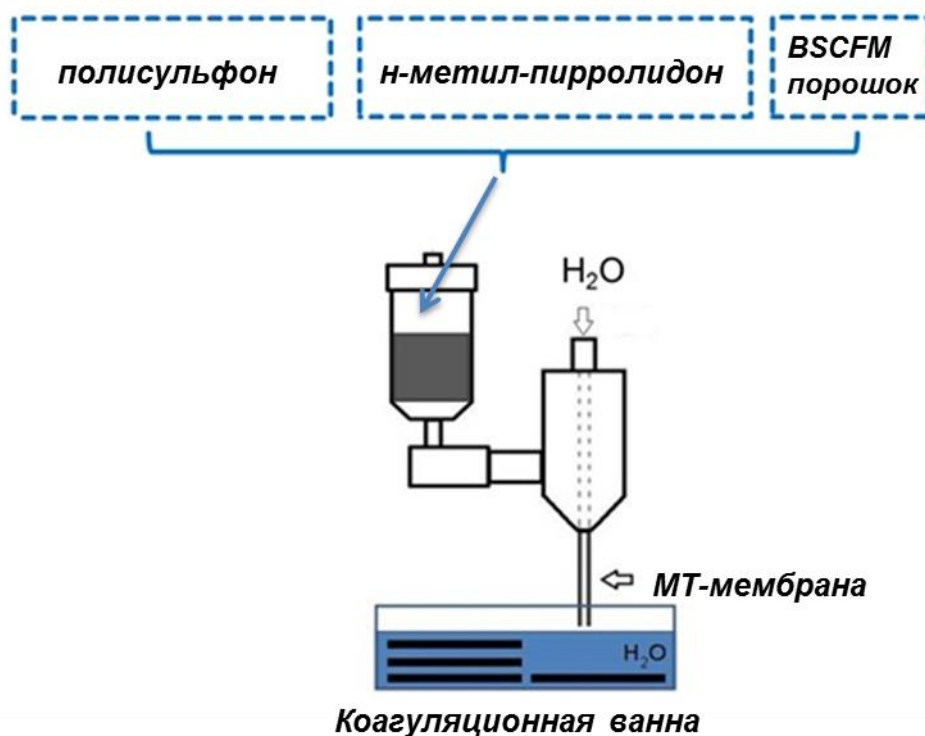


Рисунок 48 – Экспериментальная установка для получения МТ мембран

Таблица 5 – Геометрические параметры МТ мембран

Образец	Внутренний диаметр, мм	Внешний диаметр, мм	Длина, мм	Толщина газоплотного слоя, мкм	Площадь геометрической поверхности МТ мембраны, см ²
BSCF	0.79±0.1	1.6±0.1	32±5	60–70	0.8–0.9
BSCFM5	0.9±0.1	1.7±0.1	35±5	60–80	0.8–0.9

2.3 Рентгеновский анализ

Исследования фазового состава и кристаллической структуры полученных соединений проводили с помощью метода рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 Advance. Высокотемпературные рентгеновские исследования проводили с помощью использования рентгеновской камеры НТК-1200N (Anton Paar, Австрия).

Эксперименты проводили на воздухе и в вакууме ($p_{O_2} \sim 10^{-5}$ атм). На каждой температуре образец выдерживали в течение 30 минут, затем проводили съемку в диапазоне $10\text{--}80$ ($^\circ$) по 2θ , с шагом 0.02 и временем накопления сигнала 0.5 сек.

Для исследования структурно-фазового состояния мембранных материалов в условиях, имеющих место в мембранном реакторе на стороне мембраны с низким парциальным давлением $p_{O_{2,2}}$, были проведены высокотемпературные рентгеновские исследования на приборе Bruker D8 Advance с использованием высокоскоростного детектора Lynx Eye. Эксперименты проводили в температурном интервале $650\text{--}950^\circ\text{C}$ в газовой смеси (He/O_2) при парциальных давлениях кислорода $0.003\text{--}0.031$ атм, создаваемых с помощью газового смесителя УФПГС-4 (SoLO, Новосибирск). Скорость обдува образца смесью газов составляла 200 мл/мин. Реализуемое в высокотемпературной рентгеновской камере парциальное давление кислорода дополнительно контролировали с помощью кислородного датчика (АКТАКОМ АТТ-3010), установленного на выходе из камеры. Скорость нагрева подложки, на которую помещался образец, составляла $0.5^\circ\text{C}/\text{сек}$, при выходе на нужную температуру образец выдерживали до отсутствия изменений в положении рефлексов в течение 30 мин, затем проводили съемку в диапазоне $20^\circ\text{--}60^\circ$ по 2θ с шагом 0.02 и временем накопления сигнала 0.5 сек.

Фазовый анализ проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4+ (2011). Структуры исследуемых оксидов уточняли с помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда (программа DIFFRAC plus TOPAS 4.2).

2.4 Мессбауэровская спектроскопия

Изучение структуры ближнего порядка, координации атомов и степени окисления ионов железа в образцах на основе SCFW_x проводили с помощью метода мессбауэровской спектроскопии (с использованием установки NZ-640/2 (ВНП)). Содержание железа (%) в различной координации рассчитывали из соотношения площадей пиков в полученных спектрах. Химический сдвиг определяли относительно α -Fe.

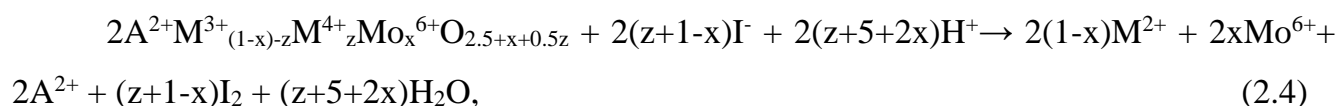
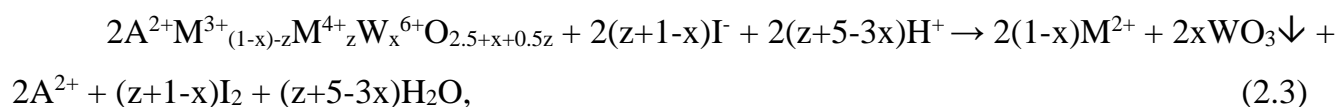
2.5 Сканирующая электронная микроскопия и электронная микроскопия высокого разрешения

Элементный анализ образцов, а также исследование морфологии поверхности дисковых и микротрубчатых мембран до и после измерения кислородной проницаемости проводили с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (электронной микроскоп ТМ–1000: разрешающая способность 30 нм; ускоряющее напряжение 15кВ).

Исследование микроструктуры образцов проводили с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на электронном микроскопе JEM-2010 (ускоряющее напряжение 200 кВ; разрешающая способность 1.4 Å). Элементный анализ образцов проводили с помощью использования энерго-дисперсионного EDAX спектрометра «Phoenix» (разрешение по энергии ~ 130 эВ). Для обработки данных использовали программу Digital micrograph.

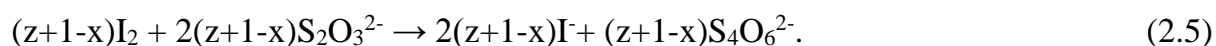
2.6 Определение кислородной стехиометрии

Содержание кислорода в оксидах на основе SCFWx определяли с помощью метода йодометрического титрования: 50 мг вещества растворяли в конических колбах в 20 мл 0.7NHCl с присутствием KI (1.5 г) в токе инертного газа - аргона (Ar). Реакция растворения в общем виде, представлена как:



где A=Ba/Sr; M = Co/Fe.

В процессе растворения пробы, начинает образовываться йод (I₂), при этом раствор окрашивается в коричневый цвет. Затем образующийся I₂ титруют раствором тиосульфата натрия до момента окрашивания раствора в лимонно-желтый цвет. Окислительно-восстановительную реакцию можно записать как:



В результате данной реакции, ярко-окрашенный йод переходит в бесцветный ион I⁻. Затем добавляли несколько капель раствора крахмала, который образует с оставшимся йодом фиолетовый комплекс. Точке эквивалентности соответствовал момент полного обесцвечивания раствора. Так как объем тиосульфата, затраченного на титрование, пропорционален количеству йода, выделившемуся в ходе реакции, и, соответственно,

содержанию ионов M^{3+} и M^{4+} в анализируемой пробе, уравнение, определяющее содержание кислорода в образцах, можно представить, как:

$$NV = (1 - x + z) \frac{m_{\text{пробы}}}{M + 8z} \quad (2.6)$$

где N - нормальная концентрация титранта, V -объем пробы, m -масса пробы, M - молярная масса пробы. Таким образом, общее уравнение для z можно записать, как:

$$z = \frac{NVM - x(m_{\text{пробы}})}{m_{\text{пробы}} - NVM_O / 2}. \quad (2.7)$$

В случае образования нерастворимого осадка WO_3 в $SrCo_{0.8-x}W_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$, формула выглядит следующим образом:

$$z = \frac{NVM' - x(m_{\text{пробы}} - m_{WO_3})}{m_{\text{пробы}} - m_{WO_3} - NVM_O / 2}, \quad (2.8)$$

где $M' = M - xM_W - 6x/2M_O$.

2.7 Измерения электропроводности

Удельную электропроводность образцов BSCFM x измеряли на воздухе с использованием четырех-электродной схемы с помощью метода Ван дер Пау, согласно методике [96], в автоматизированной ячейке при постоянном токе.

В данном исследовании использовали дисковые образцы диаметром 10 мм и толщиной 1.5 мм. Измерения проводили при охлаждении от 700°C до 30°C, при этом скорость охлаждения составляла 150°C/ч, при выходе на каждую температуру образец выдерживали в течение 30 мин.

2.8 Получение равновесной фазовой диаграммы «3- δ -T- pO_2 »

Фазовая диаграмма BSCFM5 оксида была получена с помощью методики, описанной в работе [97] (см. рисунок 49). Образец в виде порошка был зафиксирован в центре кварцевой трубки с помощью кварцевой ваты. При каждой температуре образец выдерживали в течение 1 часа (парциальное давление кислорода $pO_2=0.21$ атм; $F(O_2/He)=100$ мл/мин), затем газовую смесь заменяли на чистый гелий ($pO_2=10^{-5}$ атм). С помощью кислородного датчика определяли парциальное давление кислорода pO_2 на выходе, используя уравнение (2.9):

$$\ln \frac{pO_2}{p_{ref}} = -\frac{4F}{RT} (E - E_t), \quad (2.9)$$

где p_{ref} – парциальное давление кислорода на воздухе; E , E_t – напряжение с датчика и термо-ЭДС датчика, соответственно; T – температура датчика кислорода, R – газовая постоянная, F – постоянная Фарадея.

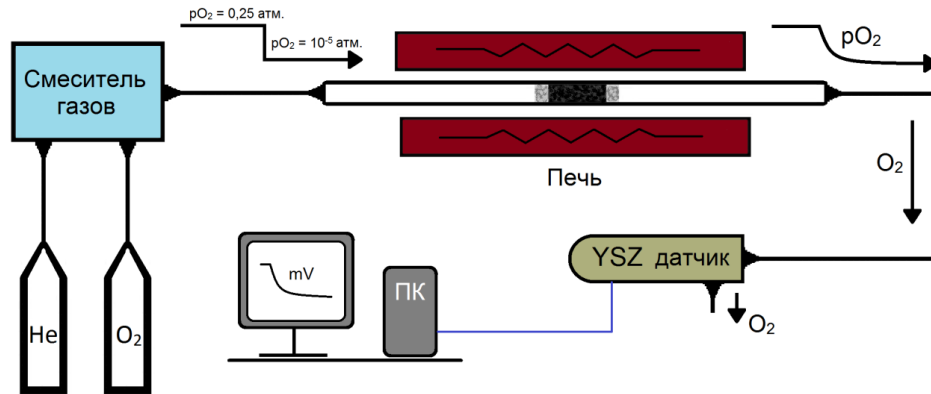


Рисунок 49 – Схема установки для измерения равновесных фазовых диаграмм оксидов на основе перовскита [97]

2.9 Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости дисковых мембран

Измерения высокотемпературной кислородной проницаемости газоплотных дисковых мембран были выполнены в кварцевом реакторе, который показан на рисунке 50.

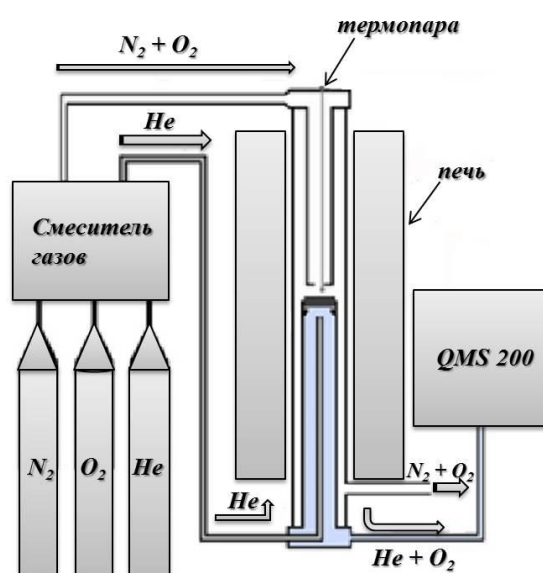


Рисунок 50 – Схема установки для исследований высокотемпературной кислородной проницаемости дисковых газоплотных мембран

Образцы, толщиной от 1.65 до 2.64 мм и диаметром 14 мм герметизировали в мембранном реакторе с использованием стеклянных прокладок (Schott AR-Glass). С одной стороны (питающая сторона) поверхности мембрану обдували смесью азота и кислорода ($F_f=200$ мл/мин). Различные соотношения газов формировали с помощью газового смесителя УФПГС-4. С другой стороны (проницаемая сторона) поверхности мембрану обдували гелием с различной скоростью газового потока. Для анализа газа использовали квадрупольный масс-спектрометр QMS 200. Измерения стабильности кислородных потоков через керамические мембраны в атмосфере CO_2 проводили при фиксированном парциальном давлении кислорода ($p_{\text{O}_{2,1}}=0.21$ атм) и варьировании концентрации CO_2 в смеси с He, которой обдували мембрану с проницаемой стороны со скоростью 50 мл/мин. Калибровку эксперимента проводили относительно воздуха.

Кислородный поток был рассчитан с помощью уравнения (2.10):

$$J_{\text{O}_2} = \left[C_{\text{O}_2} - C_{\text{N}_2} \times \frac{0.21}{0.78} \right] \times \frac{F_{\text{He}}}{S}, \quad (2.10)$$

где C_{O_2} и C_{N_2} – измеряемые концентрации кислорода и азота на входе из реактора (моль/мл), соответственно. F_{He} – скорость потока гелия (мл/мин), S – геометрическая площадь поверхности мембраны (см²).

2.10 Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости микротрубчатых мембран

Исследования кислородной проницаемости МТ мембран проводили в реакторе, который схематично показан на рисунке 51. Эксперимент осуществляли с помощью прямого нагрева МТ мембран пропусканием через них переменного электрического тока [98]. Это обеспечивало целенаправленную подачу тепла непосредственно на мембрану, которая одновременно служила нагревателем и сепаратором. Мембранный реактор, в центре которого была зафиксирована МТ мембрана, имеет каналы для подачи газов. С питающей стороны мембрану обдували смесью азота и кислорода в различных соотношениях со скоростью $F_f = 200$ мл/мин, а на проницаемую сторону мембраны подавали гелий при скорости $F_{He} = 90$ мл/мин. Расход газов контролировали с помощью газового смесителя УФПГС-UFPGS-4. Входные каналы были соединены с МТ мембраной с помощью полимерных трубок. Серебряные контакты обеспечивали надежный контакт между МТ мембраной и источником питания переменного тока. Температуру МТ мембраны определяли с точностью до 0.1° с помощью инфракрасного пирометра IMPAS IGA 300 через разрез в корпусе реактора, который герметизировали жаростойкой полимерной пленкой. Регулятор переменного тока, связанный с пирометром, позволил осуществлять контролируемый нагрев образца. Измерения проницаемости кислорода проводили при понижении температуры от 950°C до 700°C с шагом $25\text{--}50^\circ\text{C}$ после стабилизации в течение 20 минут при каждой температуре. Измерения стабильности потоков кислорода через МТ мембраны в атмосфере CO_2 проводили при фиксированном парциальном давлении $p_{O_{2,1}} = 0.21$ атм и при варьировании концентрации CO_2 в смеси с He, подаваемой на проницаемую сторону мембраны со скоростью $F_{He/CO_2} = 90$ мл/мин. Калибровку эксперимента проводили относительно воздуха.

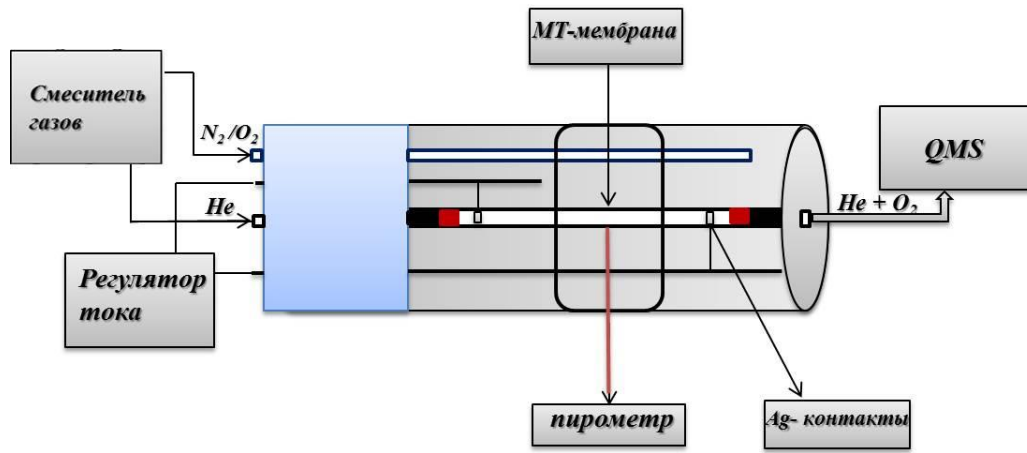


Рисунок 51 – Установка реактора для исследования кислородной проницаемости МТ мембран

3 Структурные исследования $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$)

3.1 Исследования фазового состава и микроструктуры $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SCFW $_x$) ($0.02 \leq x \leq 0.2$)

На рисунке 52 представлены дифрактограммы синтезированных на воздухе образцов состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$). Согласно полученным данным, синтез керамическим методом при малых концентрациях допанта ($x < 0.03$) приводит к образованию нестехиометрического перовскита (НП) $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ с кубической структурой ($Pm\bar{3}m$; $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, № PDF 01-075-7788). Однако, при $x \geq 0.03$ происходит образование двухфазной системы, состоящей из НП $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($Pm\bar{3}m$;) и двойного перовскита (ДП) Sr_2CoWO_6 со структурой $I4/m$ (№ PDF 04-014-6275). Увеличение содержания допанта в SCFW $_x$ образцах сопровождается увеличением интенсивности рефлексов, характеризующих фазу двойного перовскита Sr_2CoWO_6 .

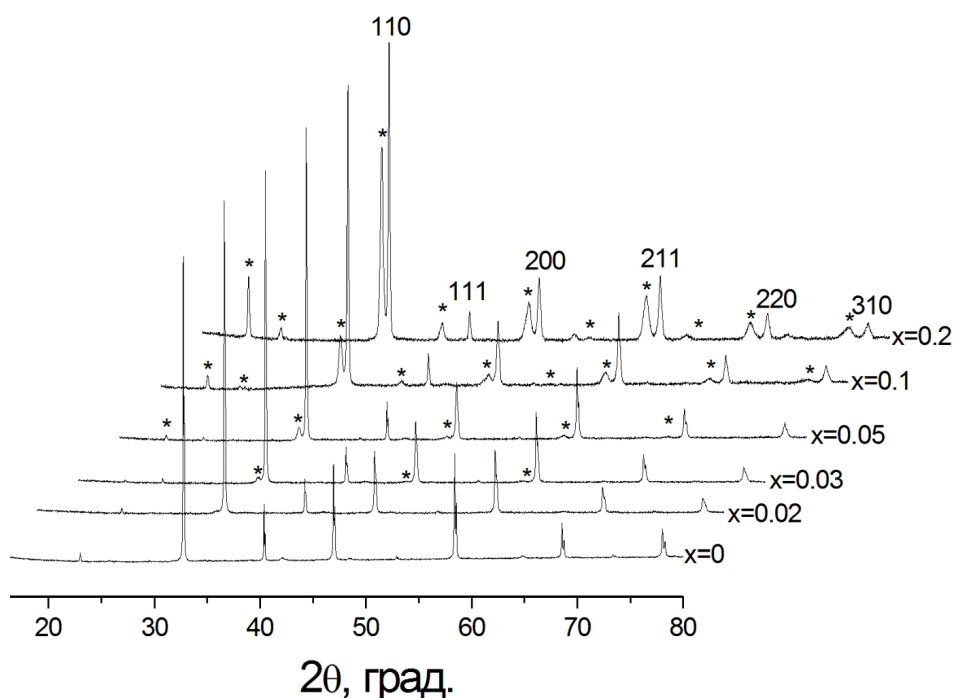


Рисунок 52 – Дифрактограммы синтезированных на воздухе SCFW $_x$ перовскитов, фаза двойного перовскита обозначена - *

При этом замещение катионов кобальта катионами W^{6+} в SCF приводит не только к увеличению содержания фазы двойного перовскита, но и к небольшому увеличению

параметров элементарных ячеек с 3.874 (1) Å до 3.876 (1) Å фазы НП $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ в области $0.05 \leq x \leq 0.2$ (см. рисунок 53), что, по-видимому, связано с увеличением растворимости катионов W^{6+} в результате повышения температуры синтеза с $T=1250^\circ\text{C}$ для образцов с $x=0.02$ до $T=1430^\circ\text{C}$ для образцов с $x=0.2$. Как можно увидеть из рисунка 53, при увеличении содержания допанта ($x \geq 0.05$), параметр элементарной ячейки $a_{\text{нп}}$ выходит на плато, что означает достижение предела растворимости катионов вольфрама в кубической решетке фазы НП [99].

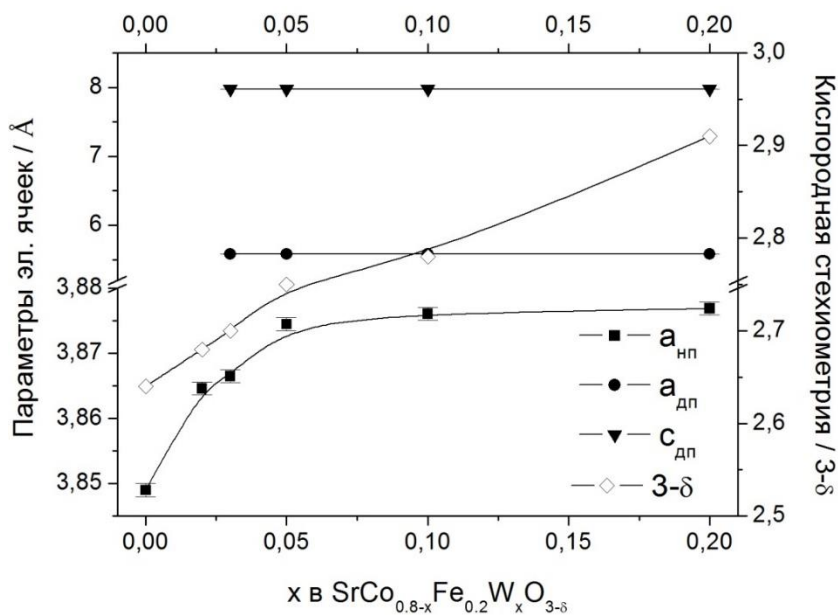


Рисунок 53 – Зависимость параметров элементарных ячеек и кислородной стехиометрии от содержания допанта для синтезированных на воздухе SCFW_x образцов

Формирование двухфазной системы наглядно продемонстрировано с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Согласно представленным на рисунке 54 данным, образец состава $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ обладает сложной микроструктурой: содержит наноразмерные домены с периодичностью $d \sim 4.5$ Å, распределенные в матрице, имеющей межплоскостные расстояния $d \sim 3.8$ Å. Согласно данным локального анализа элементного состава, область (1) обогащена катионами вольфрама, и соотношение между катионами Sr, Co, W составляет около 2:1:1, соответственно. Основываясь на соотношении катионов, рассчитанному из данных элементного анализа, область (2) соответствует нестехиометрическому оксиду SCFW_x с

содержанием вольфрама около 2%. Дифракционная картина на рисунке 54б, полученная преобразованием Фурье области (2), соответствует направлению [011] кубической структуры перовскита $Pm\bar{3}m$. Дифракционная картина, соответствующая области (1) (см. рисунок 54а), после индирования с использованием базы данных ICDD PDF-4+ (2011), была отнесена к упорядоченному двойному перовскиту, имеющему моноклинную структуру $P2_1/n$ (номер PDF 04-014-7598). Согласно данным электронной микроскопии, характерные размеры доменов оксидов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$ и Sr_2CoWO_6 составляют >100 нм и 20 нм, соответственно. Оценка размеров доменов двойного перовскита из дифракционных данных затруднена из-за малой интенсивности рефлексов и перекрытия дифракционных максимумов тетрагональной структуры $I4/m$. Согласно анализу ширины рефлексов матрицы на основе $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$ перовскита, размеры доменов имеют значения >100 нм, что согласуется с микроскопическими данными.

Несоответствие данных рентгеновской дифракции и электронной микроскопии при характеристике структуры двойного перовскита возможно связано с тем, что соединение Sr_2CoWO_6 является смесью моноклинной и тетрагональной кристаллических структур. Литературные данные, описывающие структуру двойного перовскита, достаточно противоречивы. В работе [100] двойной перовскит Sr_2CoWO_6 был отнесен к тетрагональной структуре. В более поздней работе [101], детальные структурные исследования Sr_2CoWO_6 с помощью дифракции с использованием синхротронного излучения и нейтронской дифракции показали, что при комнатной температуре данное соединение представляет собой смесь моноклинной ($P2_1/n$) и тетрагональной ($I4/m$) кристаллических структур. При этом общим для различных предложенных кристаллических структур является упорядоченное чередование катионов Co и W в октаэдрических положениях, а изменение симметрии связано с поворотами октаэдров [101].

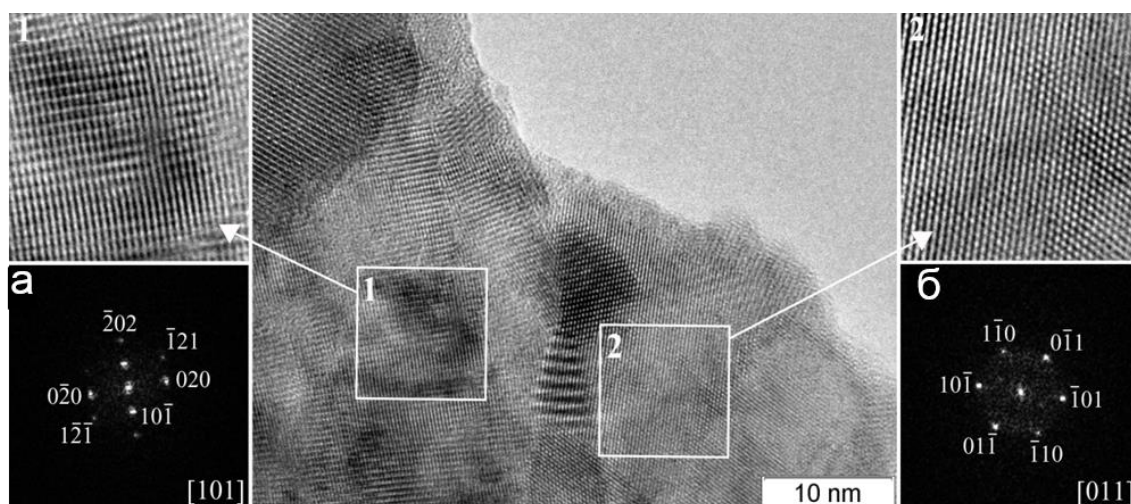


Рисунок 54 – Данные электронной микроскопии высокого разрешения для SCFW5 ($x=0.05$) и соответствующие дифракционные картины, полученные быстрым преобразованием Фурье выделенных областей. Область 1 относится к ДП фазе с моноклинной структурой $P2_1/n$, область 2 относится к фазе НП с кубической структурой $Pm\bar{3}m$ [99]

Таким образом, синтез нестехиометрических SCFW x (при $x \geq 0.03$) оксидов керамическим методом приводит к эндотаксиальному росту наноразмерных доменов двойного перовскита в матрице кубического перовскита и формированию самоорганизованного композиционного материала, содержащего фазы $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ и Sr_2CoWO_6 [99]. Согласно литературным данным, одним из возможных путей улучшения термомеханической и долговременной стабильности СКЭП оксидов является создание двухфазных систем на основе перовскита и флюорита [102–104]. Однако, это может сопровождаться формированием дополнительных фаз на границах зерен, и как следствие, снижением транспортных свойств материалов [103]. Можно предполагать, что формирование композита на основе двух фаз, близких по строению и составу (НП $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ и ДП Sr_2CoWO_6), поможет избежать образования нежелательных фаз по границам зерен и снижения транспортных свойств самоорганизованного композита.

Для того чтобы получить представление о состоянии материала мембраны в рабочих условиях, были отсняты рентгенограммы закаленных в вакууме нестехиометрических SCFW x оксидов, полученных выдержкой в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода ($p\text{O}_2 \sim 10^{-4}$ атм) (см. рисунок 55). Согласно литературным данным, отжиг и закалка в вакууме нестехиометрических оксидов на основе SCF перовскита приводит к структурному переходу и образованию вакансионно-

упорядоченной ромбической структуры браунмиллерита (БМ). Согласно структурному анализу с помощью метода Ритвельда, увеличение содержания вольфрама в SCF оксиде приводит к морфотропному фазовому переходу ромбической структуры браунмиллерита $Im\bar{m}a$ в структуру кубического перовскита $Pm\bar{3}m$. Следует отметить, что подобная трансформация структуры проходит через образование специфической дифракционной картины для образцов состава SCFW5 и SCFW10. Рентгенограммы данных образцов характеризуется наличием интенсивных рефлексов, индицируемых в кубической ячейке нестехиометрического перовскита, и дополнительных диффузных максимумов. Необходимо отметить, что все рефлексы могут быть проиндицированы в ромбической ячейке с параметрами $a_b=c_b=\sqrt{2}a_c$ и $b_b=4a_c$. Увеличение содержания вольфрама приводит к уменьшению интенсивности диффузных максимумов вплоть до полного размытия в фоне. Подобные дифракционные явления наблюдались для ряда нестехиометрических перовскитов на основе кобальтита и феррита стронция, в том числе для $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ ($M= Nb, Ta$), и связаны с образованием наноразмерных 90° доменов со структурой браунмиллерита [46–47].

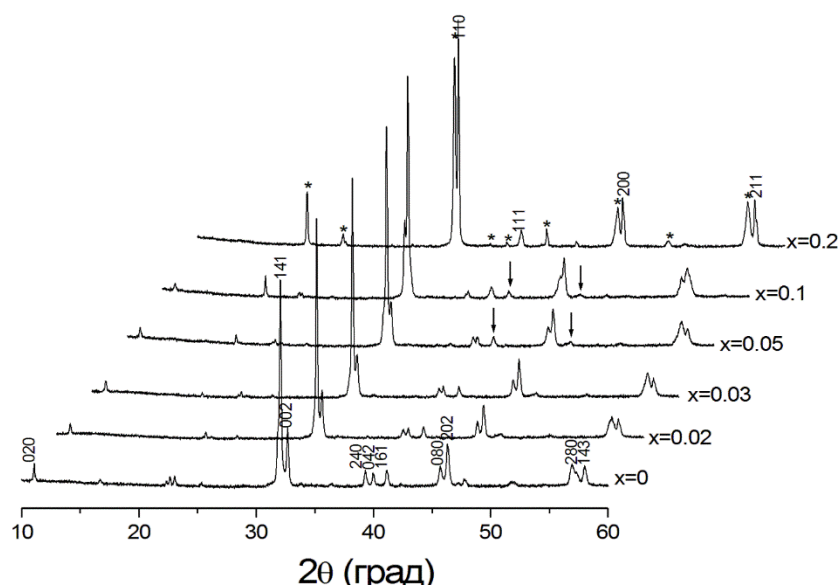


Рисунок 55 – Рентгенограммы соединений $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$, полученных охлаждением от высоких температур в атмосфере с низким pO_2 ; символ * относится к фазе ДП; диффузионные максимумы обозначены стрелками

Повышение концентрации допанта приводит к снижению размеров доменов/двойников (с 100 до 55 нм), о чем свидетельствует уширение рефлексов, например, рефлекса (020), вплоть до их полного размытия в фоне ($x=0.2$). Поскольку домены сочленены когерентно, это приводит к сближению структурных параметров (см. рисунок 56) вблизи интерфейсов.

Таким образом, при высокой плотности доменных границ ромбические искажения снимаются, и на границе морфотропного фазового перехода для образца с $x=0.2$ в доменах образуется кубическая структура с параметрами $a/\sqrt{2}=b/4=c/\sqrt{2}$ [23–24, 99].

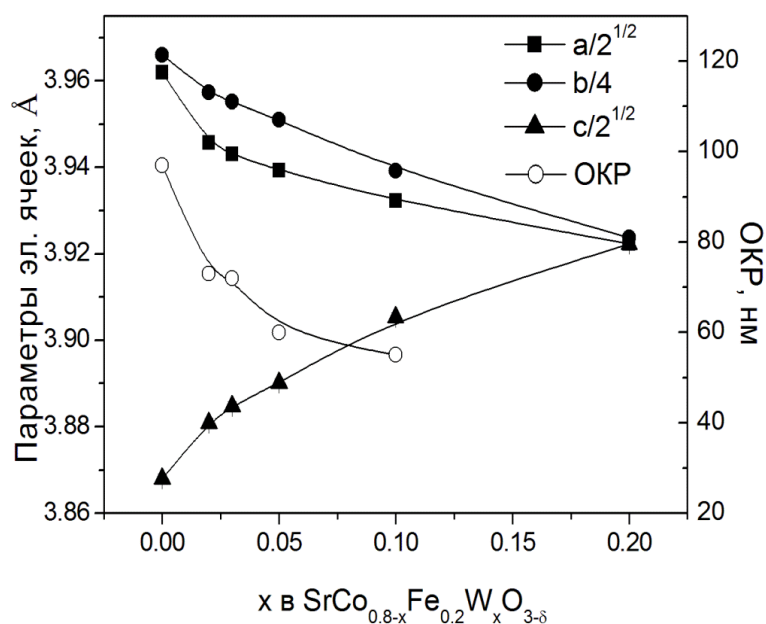


Рисунок 56 – Зависимость приведенных параметров элементарной ячейки закаленных в вакууме SCFW x образцов и ОКР БМ фазы от содержания допанта

Для подтверждения гипотезы о формировании специфической микроструктуры, состоящей из браунмиллеритного типа доменов, были изучены структура ближнего порядка, степени окисления ионов железа и координация атомов железа в исследуемых соединениях с помощью Мессбауэровской спектроскопии. Согласно представленным на рисунке 57 данным, спектры образцов состоят из двух магнитоупорядоченных секстетов, которые относятся к ионам Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях, характерных для структуры браунмиллерита. Увеличение содержания допанта в $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ приводит к повышению координации атомов железа для компенсации

избыточного положительного заряда, что отражается в уширении линий и изменении соотношения компонент в спектрах (таблица 6).

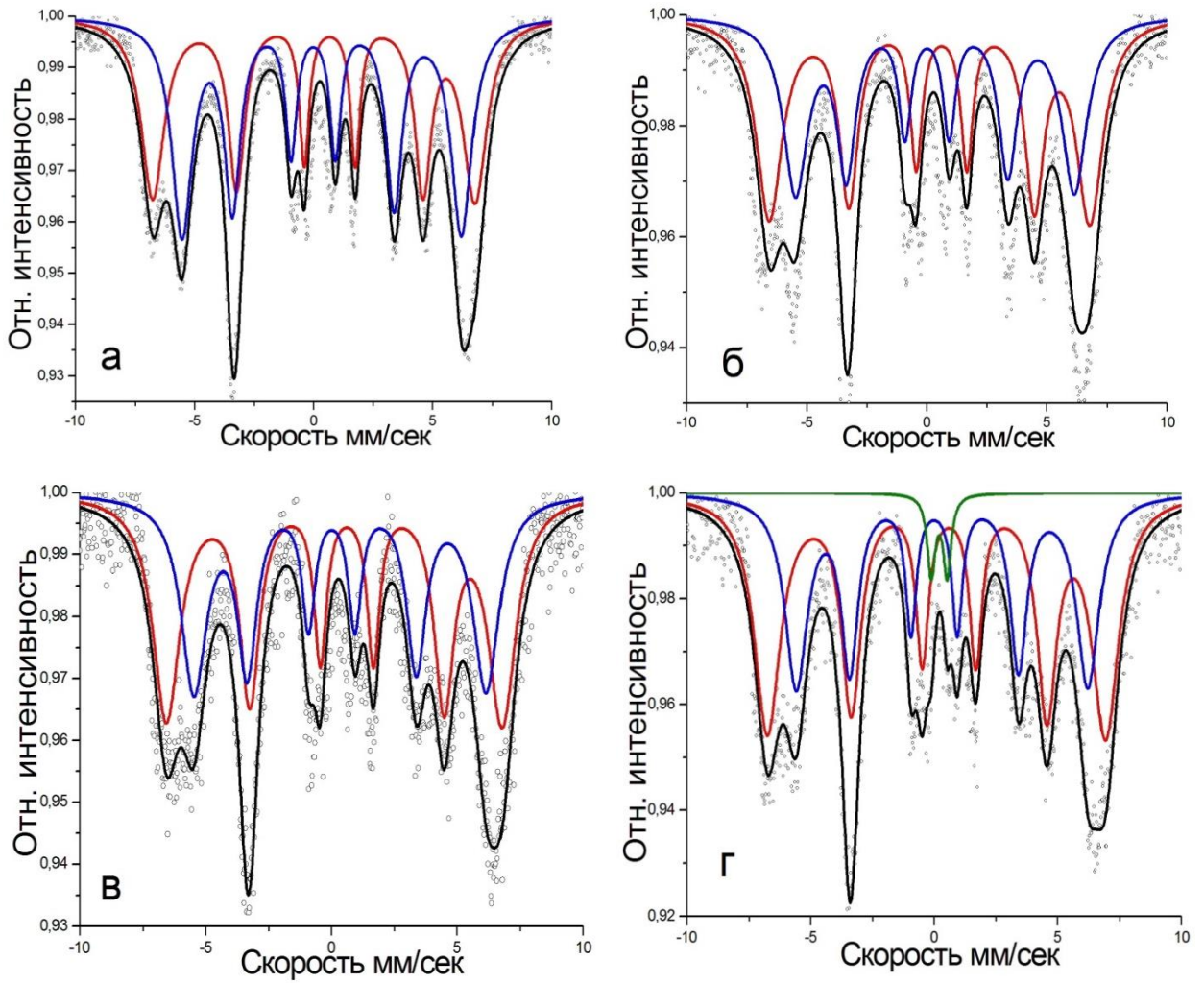


Рисунок 57 – Мессбауэровские спектры закаленных в вакууме SCFW_x (x=0.02) (а), SCFW_x (x=0.03) (б), SCFW_x (x=0.05) (в), SCFW_x (x=0.1) (г) образцов

Таблица 6 – Мессбауэровские спектры закаленных в вакууме SCFW_x образцов

SCFW _x	N	Заряд и координация железа	δ (мм/с)	ε (мм/с)	H,(Т)	Содержание (%)
x = 0.02	1	Fe ³⁺ (O)	0.34	-0.34	47.42	48
	2	Fe ³⁺ (T)	0.16	0.18	41.67	52
x = 0.03	1	Fe ³⁺ (O)	0.34	-0.33	47.60	50
	2	Fe ³⁺ (T)	0.17	0.18	41.68	50
x = 0.05	1	Fe ³⁺ (O)	0.32	-0.25	47.42	55
	2	Fe ³⁺ (T)	0.18	0.16	42.28	45
x = 0.1	1	Fe ³⁺ (O)	0.34	-0,25	48.56	57
	2	Fe ³⁺ (T)	0.20	0.16	42.56	40
	3	Fe ⁴⁺ (II)	0.16			3

Таким образом, полученные дифракционные и Мессбауэровские данные согласуются с представлениями, развитыми в работах [17–19, 23–24]. Согласно [23], SCF является сегнетоэластиком, для которого характерный фазовый переход «перовскит – браунмиллерит» в области низких давлений кислорода и $T=700^\circ\text{C}$ является сегнетоэластическим фазовым переходом. При создании композиционного и зарядового беспорядка в структуре сегнетоэластика SCF путем допирования высоко-зарядными катионами, наблюдается размытие фазового перехода «перовскит – браунмиллерит», т.е. его локализация в отдельных микроскопических областях кристалла с образованием наноразмерных браунмиллеритных доменов. Это сопровождается снижением ромбических искажений и, при достижении морфотропной фазовой границы, формированием псевдокубической фазы.

3.1.1 Высокотемпературные исследования структуры SCFW_x

С помощью *in situ* дифракционных исследований были изучены структурные превращения SCFW_x перовскитов при высоких температурах и различных атмосферах ($p\text{O}_2 \sim 10^{-4}$ атм, воздух). Согласно полученным данным, представленным на рисунках 58 и 59, нагревание исследуемых материалов на воздухе в температурном интервале 30 –

1000°C не приводит к структурным изменениям, расщеплению или уширению рефлексов, кубическая перовскитная структура $Pm\bar{3}m$ и структура двойного перовскита $I4/m$ являются стабильными в широком диапазоне температур. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки для фазы НП состава SCFW_x ($x=0.05-0.2$) (см. рисунок 60) не линейна и имеет характерный излом при температурах 400–500°C, который связан с взаимным влиянием процессов химического и термического расширения [17]. Из данных высокотемпературной рентгенографии были сделаны оценки линейных коэффициентов термического расширения (КТР) НП и ДП фаз для образцов SCFW_x ($x=0.05-0.2$) при нагревании на воздухе (таблица 7). Согласно полученным данным, увеличение содержания W⁶⁺ в SCF оксиде приводит к снижению значения линейного КТР для фазы НП; значение линейного КТР для фазы ДП остается постоянным.

Таблица 7 – Линейные КТР перовскитов состава SCFW_x

Состав, x в SCF	КТР (НП) $\times 10^{-6}K^{-1}$		КТР (ДП) $\times 10^{-6}K^{-1}$
	30-400°C	400-1000°C	30-1000°C
0.05	16.8 (2)	31.6 (2)	8.6 (2)
0.1	14.6 (1)	26.4 (2)	8.6 (2)
0.2	13.8 (3)	25.2 (3)	8.5 (3)

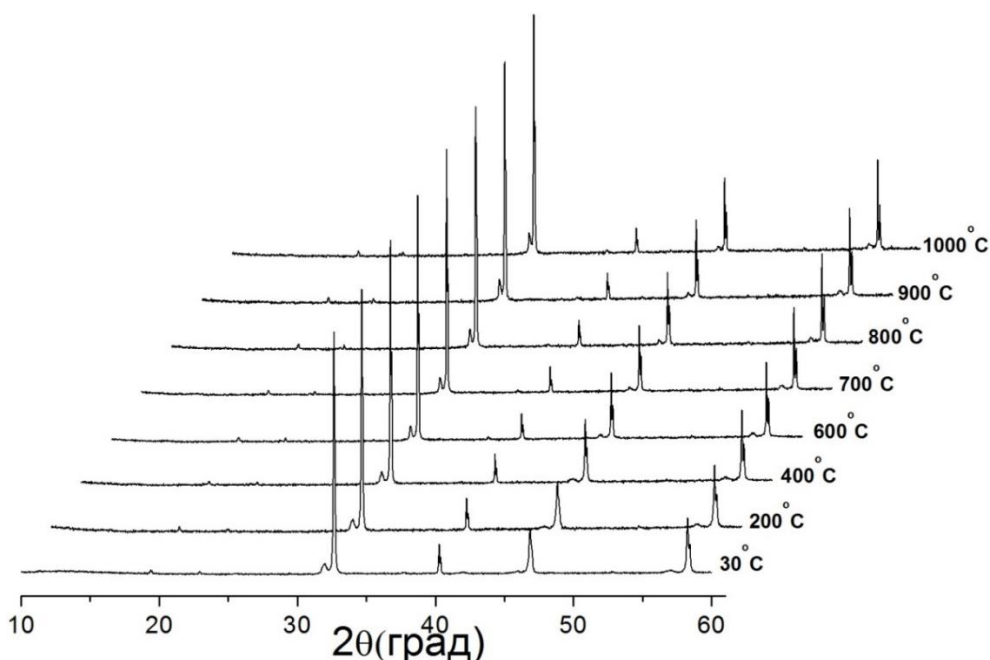


Рисунок 58 – Рентгенограммы, полученные при нагревании образца на основе $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}W_{0.05}O_{3-\delta}$ на воздухе

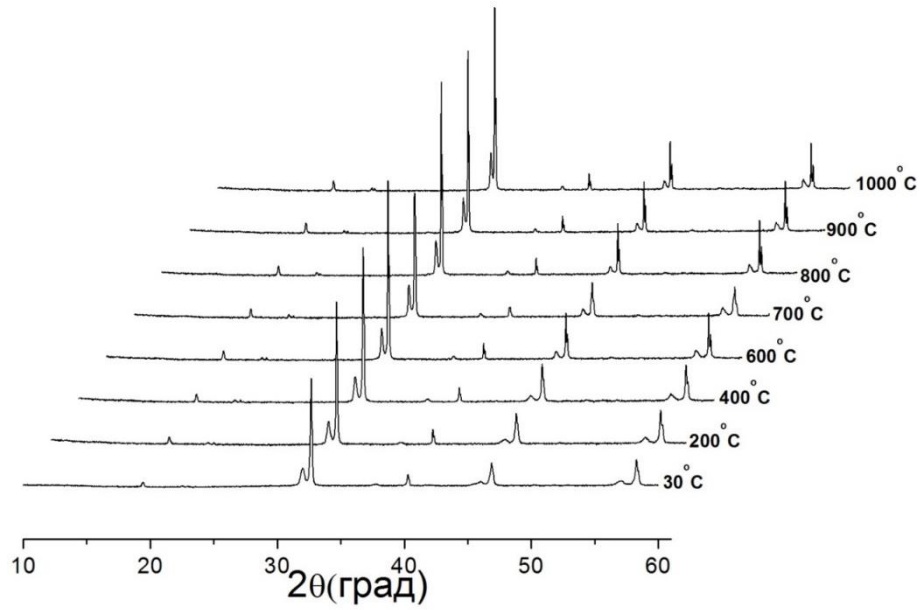


Рисунок 59 – Данные *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции образца $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе

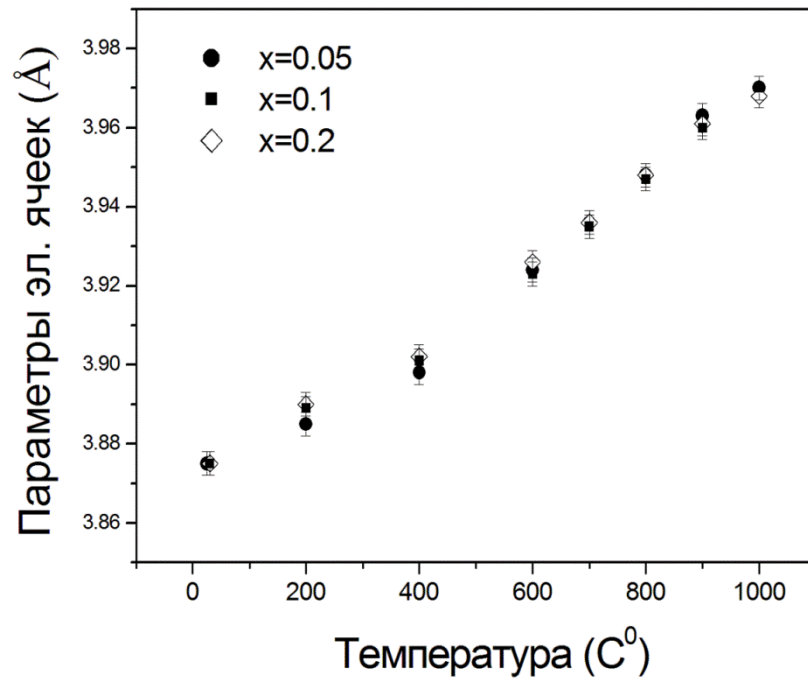


Рисунок 60 – Температурная зависимость параметров элементарных ячеек фазы НП для образцов состава SCFW_x на воздухе

Детальный анализ дифрактограмм образцов, закаленных в вакууме с концентрацией допантов $x=0.05, 0.1$ позволил обнаружить слабые дополнительные

рефлексы, которые как было показано ранее связаны с формированием доменов со структурой браунмиллерита. Поскольку нанодоменная структура имеет характерные дифракционные явления – наличие слабых уширенных рефлексов, это позволяет использовать высокотемпературную рентгеновскую дифракцию для контроля микроструктуры и ее эволюции при высоких температурах. Согласно полученным данным, нагрев SCFWx образцов в вакууме приводит к заметному ослаблению интенсивности сверхструктурных рефлексов (отмечены на рисунках 61 и 62 символом (*)) вплоть до исчезновения при температуре выше 600°C. Последующий нагрев SCFWx оксидов сопровождается превращением в высокотемпературную кубическую фазу, строение которой, согласно литературным данным, может быть представлено в виде динамических нанодоменов со структурой браунмиллерита [23].

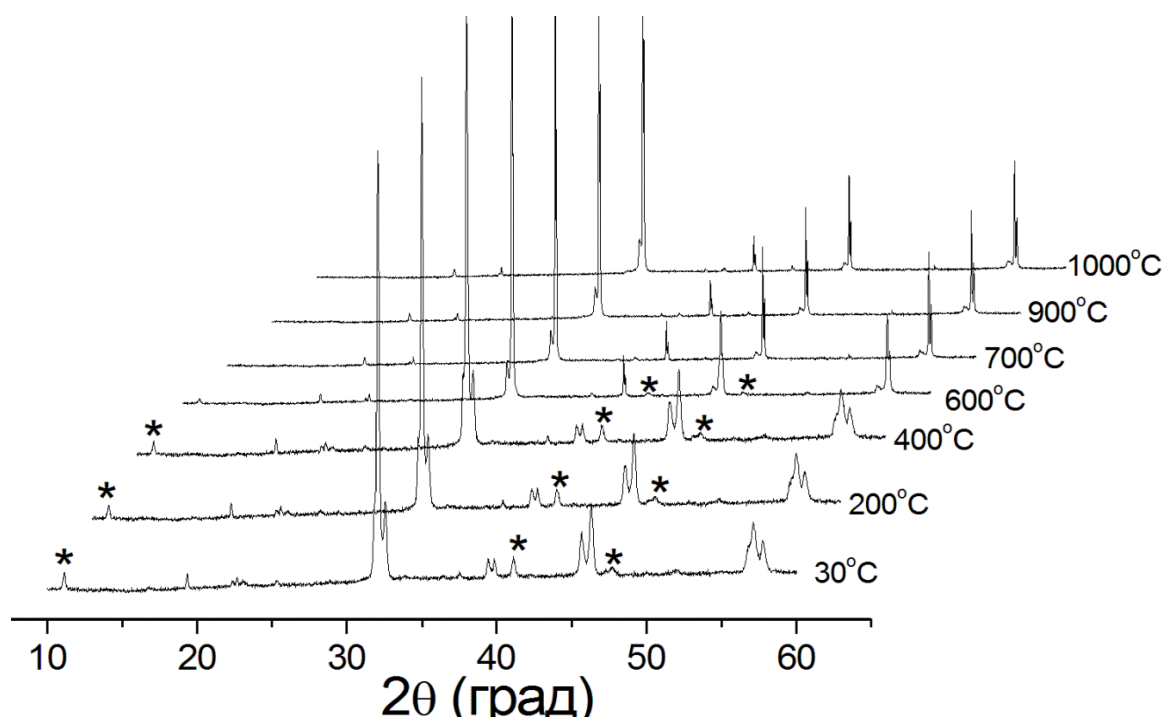


Рисунок 61 – Данные *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции образца SrCo_{0.75}Fe_{0.2}W_{0.05}O_{3-δ} в вакууме; символ (*) обозначает фазу браунмиллерита

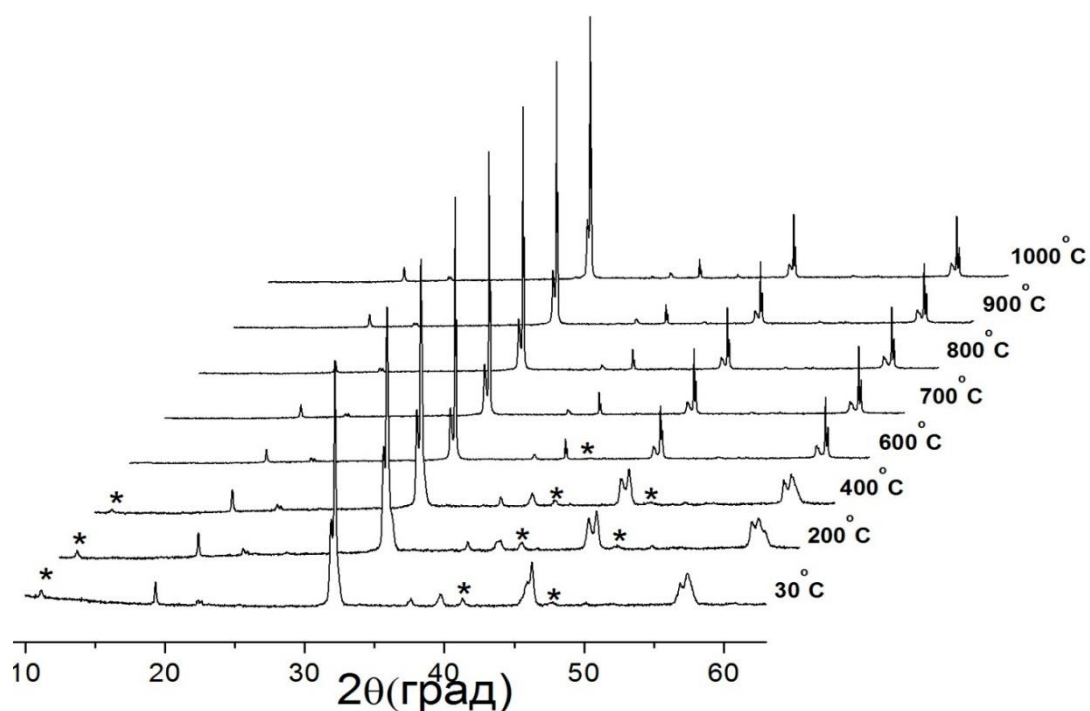


Рисунок 62 – Данные *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции образца SrCo_{0.7}Fe_{0.2}W_{0.10}O_{3-δ} в вакууме; символ (*) обозначает фазу браунмиллерита

3.2 Структурные исследования образцов Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-δ} (BSCFMx)

На рисунке 63 представлены дифрактограммы синтезированных на воздухе образцов состава Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-δ} (BSCFMx) ($0 \leq x \leq 0.15$). Согласно полученным данным, синтез керамическим методом приводит к образованию двухфазной системы (для $x \geq 0.06$), как и в случае SCFWx оксида, состоящей из нестехиометрического перовскита (НП) Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} с кубической ($Pm\bar{3}m$) структурой (№ PDF 00-055-0563) и упорядоченного двойного перовскита (ДП) ((Ba/Sr)CoMoO₆) с тетрагональной структурой $I4/m$. Согласно рисунку 64, с увеличением содержания Mo⁶⁺ в структуре НП BSCFMx ($x \leq 0.05$) наблюдается снижение параметров элементарной ячейки фазы кубического перовскита. Особенность зависимости параметров элементарной ячейки от концентрации допанта, как правило, связана с взаимным влиянием двух механизмов компенсации избыточного положительного заряда за счет введения катионов Mo⁶⁺ в В позиции кубической структуры BSCF. С одной стороны, изменения зарядов катионов Fe⁴⁺ → Fe³⁺ и Co³⁺ → Co²⁺ приводят к увеличению параметров элементарной ячейки [105], с другой, в результате допирования высоко-зарядными катионами происходит уменьшение

концентрации кислородных вакансий, что отражается в уменьшении параметров. Увеличение концентрации молибдена в двухфазной области ($x \geq 0.06$) сопровождается увеличением интенсивности рефлексов двойного перовскита. Это указывает на увеличение содержания ДП фазы и размера областей когерентного рассеяния (ОКР), который изменяется от 20 до 50 нм при увеличении концентрации молибдена в структуре BSCFM $_x$ (см. рисунок 64).

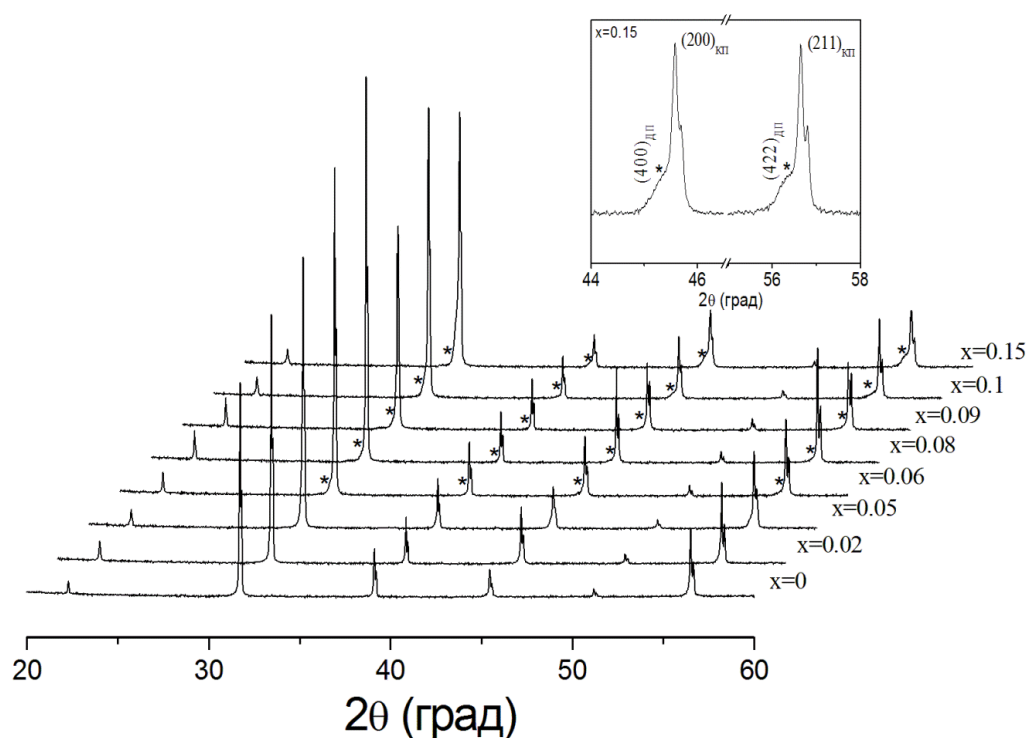


Рисунок 63 – Дифрактограммы синтезированных на воздухе BSCFM $_x$ перовскитов, фаза ДП обозначена (*); на вставке показана увеличенная область $44^\circ \leq 2\theta \leq 58^\circ$ для образца с $x = 0.15$

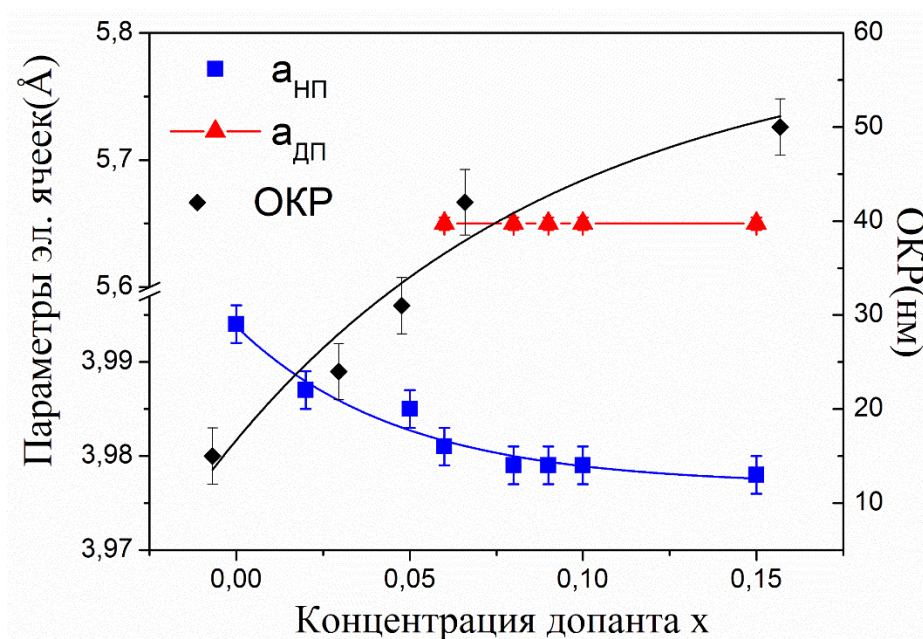


Рисунок 64 – Зависимость параметров элементарных ячеек и ОКР фаз НП и ДП образцов BSCFM_x от концентрации допанта

Для подтверждения результатов рентгеновской дифракции, однофазные ($x = 0.05$) и двухфазные ($x = 0.15$) образцы BSCFM_x были исследованы с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (см. рисунок 65).

Микрофотография образца BSCFM₁₅ (см. рисунок 65а) демонстрирует формирование когерентно сочлененных доменов. Детальный анализ дифракционных картин, полученных с помощью Фурье преобразования отмеченных областей, показал, что выбранная область (2) соответствует кубической структуре перовскита $Pm\bar{3}m$. Выбранная область (1) характеризуется значением межплоскостного расстояния $d \sim 4.5 \text{ \AA}$ и может быть отнесена к фазе двойного перовскита $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{CoMoO}_6$ с моноклинной структурой $P2_1/n$. Расхождение между данными микроскопии высокого разрешения и рентгеновской дифракции может быть связано с малыми размерами доменов ДП, что приводит к уширению и перекрытию дифракционных рефлексов ДП с низкой интенсивностью на рентгенограмме.

По данным рентгеновской дифракции, для образца BSCFM₅ наблюдается монофазная рентгенограмма нестехиометрического перовскита с кубической структурой. Строение оксида BSCFM₅ подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии. Наблюдаемые на микрофотографии рефлексы могут быть

проиндцированы в направлении $[100]$ структуры кубического перовскита (см. рисунок 65б). Однако при более детальном исследовании микроструктуры BSCFM5 оксида были обнаружены когерентные наноразмерные домены двойного перовскита, характеризующиеся межплоскостным расстоянием $d \sim 4.6 \text{ \AA}$ (см. рисунок 65б; области 1,2), распределенные в перовскитной матрице (область 3).

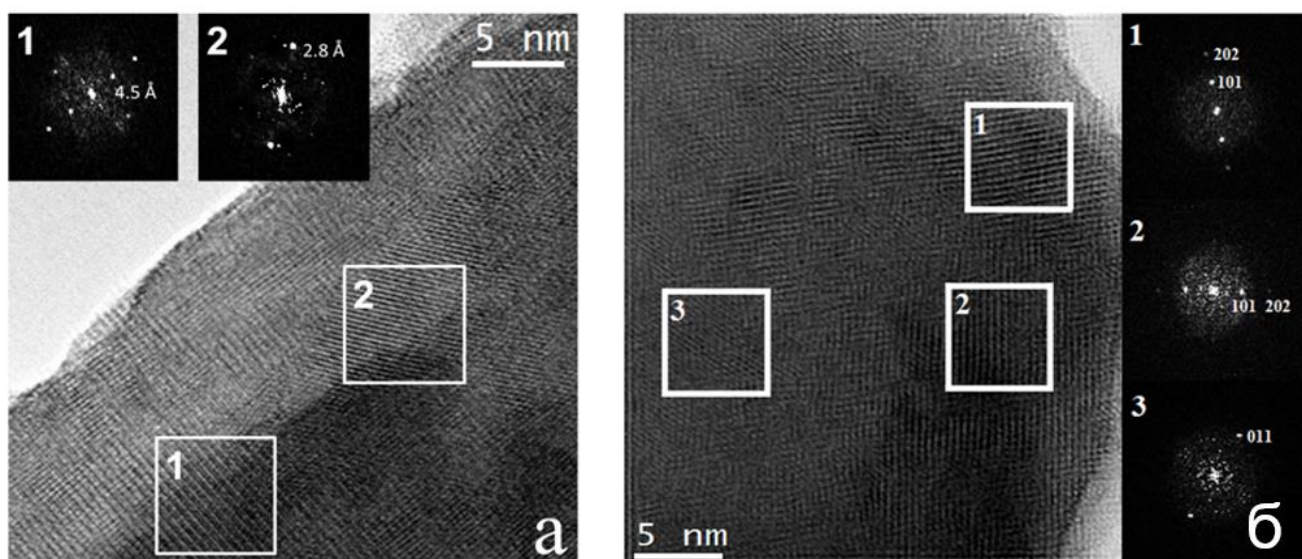


Рисунок 65 – Микрофотографии высокого разрешения и Фурье-преобразование выделенных областей для BSCFMx образцов с содержанием молибдена $x=0.15$ (а), область 1 – домены двойного перовскита (ДП), область 2 – фаза нестехиометрического перовскита (НП); $x=0.05$ (б), области 1, 2 – домены двойного перовскита (ДП), область 3 – фаза нестехиометрического перовскита (НП)

Таким образом, изоморфное замещение катионов $\text{Co}^{2+/3+}$ на Mo^{6+} в структуре BSCF оксида приводит к фазовому расслоению с образованием наноразмерных доменов со структурой упорядоченного двойного перовскита, когерентно сочлененных с матрицей нестехиометрического кубического перовскита [106]. Формирование композиционного материала при замещении катионов кобальта катионами Mo^{6+} в BSCF согласуется с результатами, представленными в работе [21]. Авторами показано, что расслоение системы с образованием доменов на основе нестехиометрического и двойного перовскита и сочетание отдельных свойств этих фаз приводят к повышению стабильности и увеличению транспортных характеристик катодных материалов на основе BSCF [21–22].

3.2.1 Структурные исследования оксидов на основе BSCFMx в атмосфере O₂

Как известно, структура перовскита состава BSCF при $T \leq 850^\circ\text{C}$ на воздухе является нестабильной; понижение температуры сопровождается образованием гексагональных фаз [53–54]. Это в свою очередь негативно влияет на функциональные свойства как кислород-проницаемых мембран, так и катодов в ТОТЭ [54–56]. Для изучения фазовой стабильности материалов на основе BSCFMx были проведены эксперименты *ex situ* с помощью рентгеновской дифракции. Дифрактограммы образцов BSCFMx, выдержанных в течение 14 дней при $T=700^\circ\text{C}$ в атмосфере чистого кислорода, показаны на рисунке 66. Как можно увидеть, признаки фазового перехода «кубический перовскит – гексагональный перовскит» после 14 дней не наблюдаются. Подавление фазового перехода, по-видимому, происходит за счет влияния следующих факторов: изменение коэффициента толерантности Гольдшмидта при введении катионов молибдена в структуру BSCF [53]; образование композиционного беспорядка, который сопровождается локальными флуктуациями химического состава и образованием доменов двойного перовскита, случайно распределенных в матрице кубического перовскита [21].

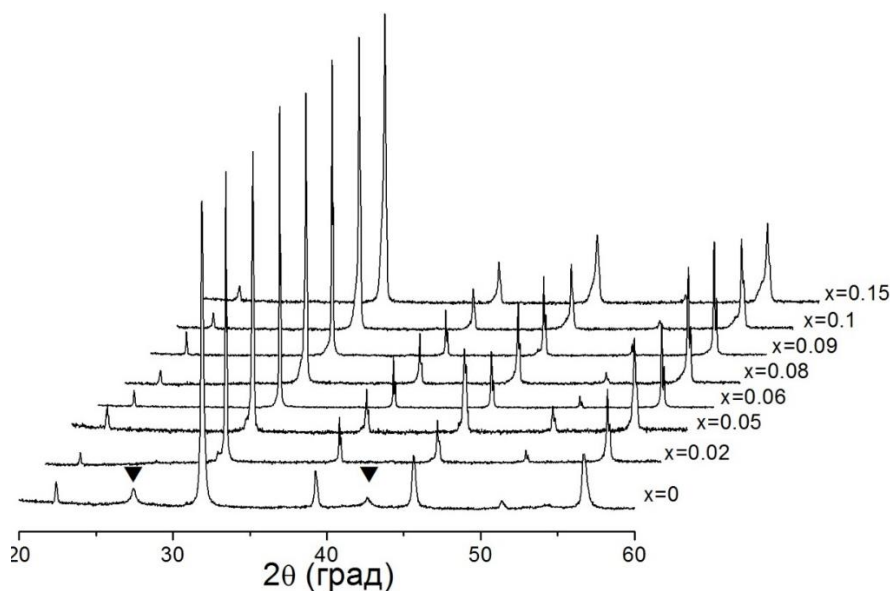


Рисунок 66 – Дифрактограммы образцов BSCFMx, выдержанных в течение 14 дней при $T=700^\circ\text{C}$ в атмосфере чистого кислорода; рефлекссы гексагональной фазы обозначены в виде треугольника

3.2.2 Высокотемпературные исследования оксидов BSCFM_x

Как уже отмечалось ранее, перовскиты на основе BSCF являются перспективными катодными материалами для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Согласно требованиям, которые предъявляются электродам, материал катода должен обладать достаточно высокой структурной стабильностью. Для изучения эволюции структуры при высоких температурах были проведены эксперименты *in situ* с использованием рентгеновской дифракции на воздухе (см. рисунки 67 и 68). Согласно полученным данным, материалы на основе BSCFM_x как с низким, так и высоким содержанием допанта ($x=0.05$, $x=0.15$) устойчивы в широком температурном диапазоне на воздухе. Характерный сдвиг дифракционных пиков связан как с расширением решетки, так и с изменением кислородной стехиометрии при нагревании.

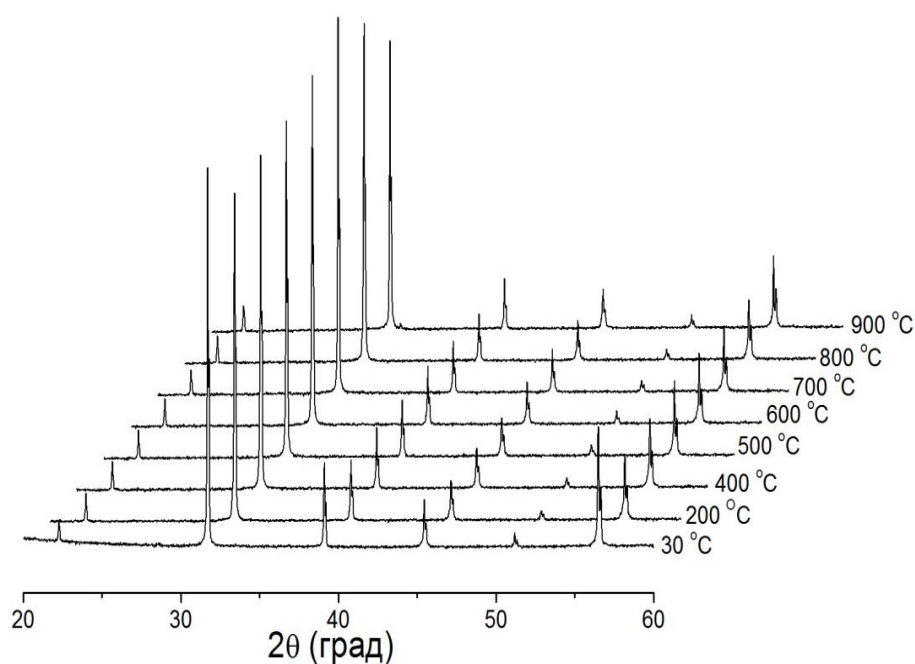


Рисунок 67 – *In situ* дифрактограммы образца BSCFM5 при нагревании на воздухе

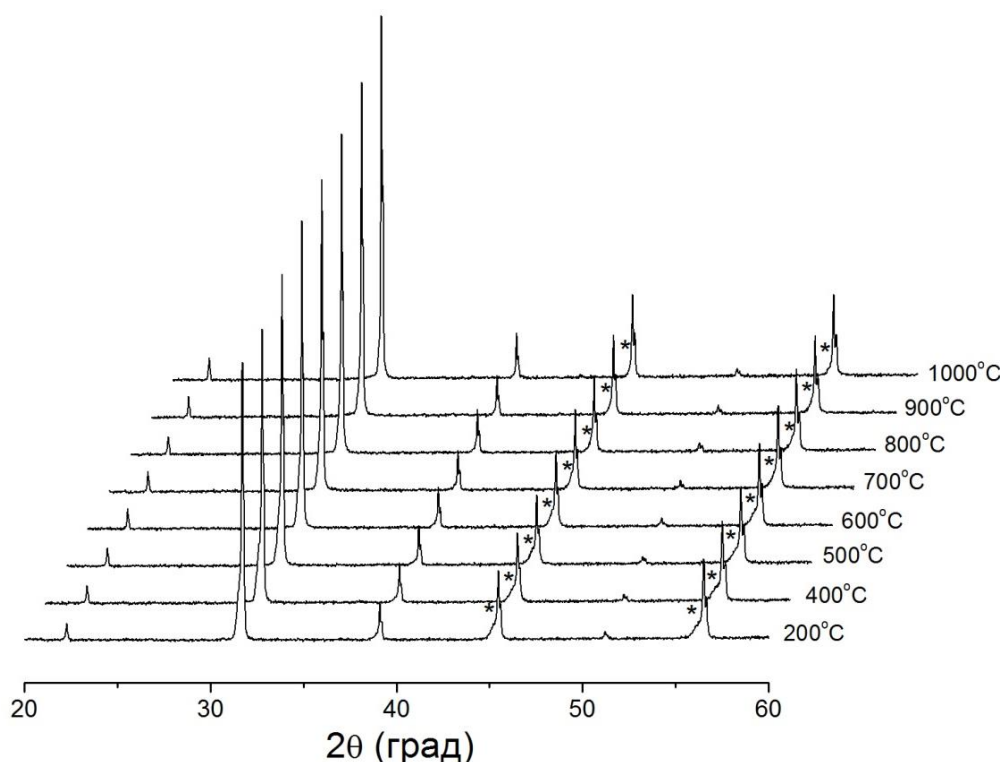


Рисунок 68 – *In situ* дифрактограммы образца BSCFM15 при нагревании на воздухе; Рефлексы двойного перовскита обозначены -*

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки фазы НП образцов состава BSCFM x ($0 \leq x \leq 0.15$) (см. рисунок 69) не линейна и имеет характерный излом при температурах 400–500°C, как и в случае с SCFW x материалами. Из данных высокотемпературной рентгенографии были сделаны оценки линейных коэффициентов термического расширения (КТР) НП фазы для образцов BSCFM x ($x=0, 0.02, 0.05, 0.1$) при нагревании на воздухе (таблица 8).

Таблица 8 – Линейные КТР образцов состава BSCFM x

Состав, x в BSCFM x	КТР (НП) $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (HT-XRD)		КТР $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (дилатометрия)	
	30-400°C	400-1000°C	30-400°C	400-900°C
0	13.3 (2)	26.4 (2)	18.0 (1)	28.4 (1)
0.02	13.6 (2)	26.7 (3)	17.8 (2)	29.0 (1)
0.05	13.5 (3)	26.8 (2)	18.6 (1)	27.5 (1)
0.1	13.8 (2)	26.6 (2)	18.5 (1)	28.0 (1)

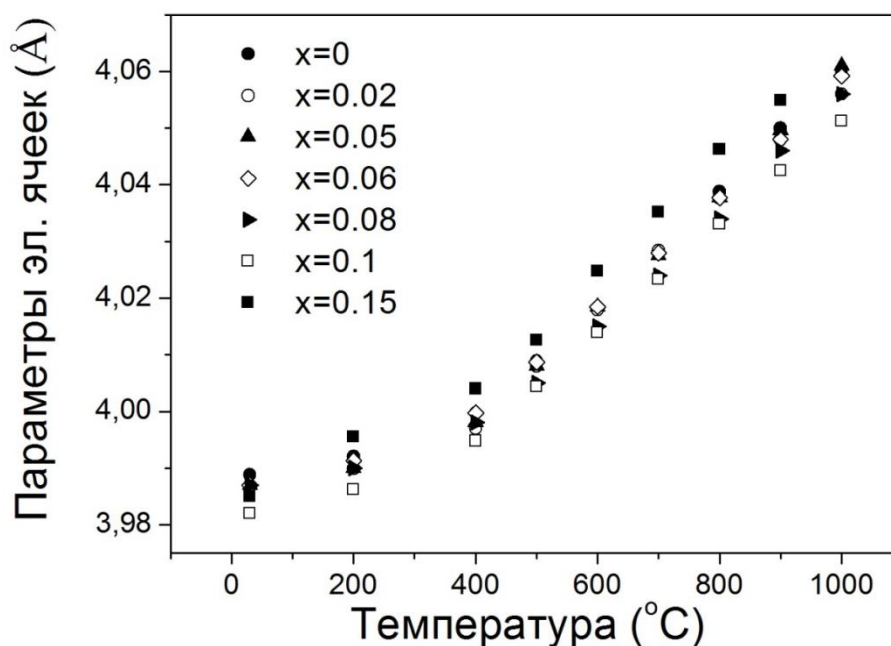


Рисунок 69 – Температурная зависимость параметров элементарных ячеек фазы НП для образцов BSCFM_x на воздухе

Поскольку линейные КТР, рассчитанные по данным высокотемпературной *in situ* рентгеновской дифракции, связаны только с фазой НП и не характеризуют термическое расширение композиционных материалов, проводили серию дилатометрических измерений на воздухе.

Согласно рисунку 70, зависимость КТР образцов состава BSCFM_x от температуры аналогично полученному из *in situ* измерений с помощью рентгеновской дифракции. Среднее значение КТР в низкотемпературном диапазоне для оксидов BSCFM_x составляет около $18 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, однако при дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение значения КТР, которое связано, как уже отмечалось ранее, с увеличением кислородной нестехиометрии. Среднее значение КТР для оксидов BSCFM_x при $T \geq 500^\circ\text{C}$ достигает значений $28 \div 29 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ и является постоянным для всех исследуемых составов (таблица 8). Полученные значения согласуются с литературными данными, опубликованными для оксидов на основе BSCF [107–108].

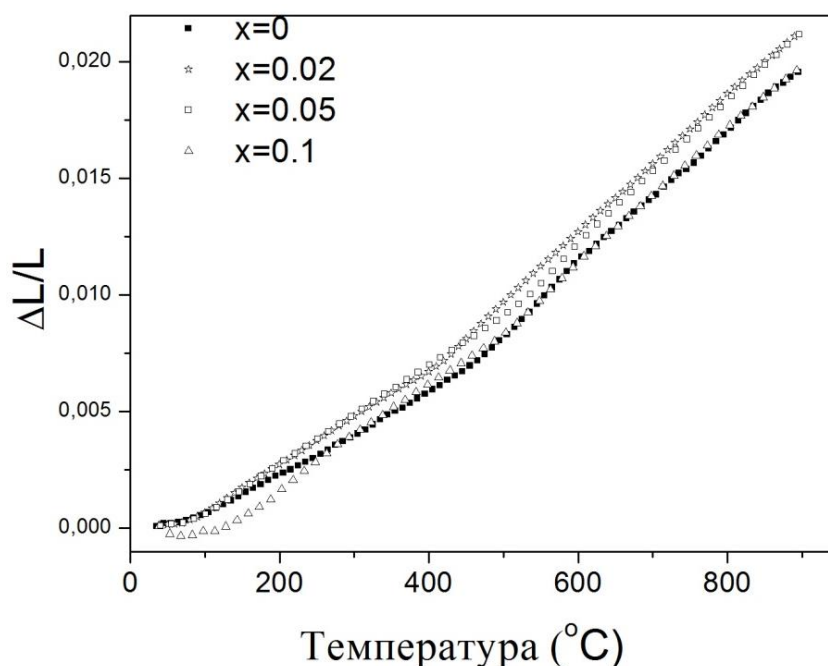


Рисунок 70 – Дилатометрические кривые образцов состава BSCFM x на воздухе

3.2.3 Фазовая диаграмма BSCFM5

Для определения границ фазовой устойчивости материалов на основе BSCFM x , нами по методике, описанной в [67], была получена « $3-\delta - \lg pO_2 - T$ » фазовая диаграмма оксида BSCFM5. Кислородная стехиометрия полученного образца была определена с помощью йодометрического титрования. Эта величина была использована для определения значения стехиометрии при различных давлениях и температурах. На рисунке 71 представлена « $3-\delta - \lg pO_2 - T$ » диаграмма в двумерном (а) и 3D (б) виде, полученная в температурном диапазоне 500-900°C. Из рисунка 71б видно, что область гомогенности значительно расширяется при повышении температуры. Характер полученных кривых для соединения BSCFM5 согласуется с фазовой диаграммой недопированного BSCF оксида [18]. Однако, интервал кислородной нестехиометрии для BSCFM5 больше ($\Delta\delta_{BSCFM}=0.25$), чем для BSCF ($\Delta\delta_{BSCF}=0.21$), представленный в работе [18]. Похожий эффект был отмечен в работе [18] при допировании BSCF вольфрамом. Увеличение кислородной нестехиометрии может быть связано со стабилизацией зарядовых состояний катионов Co^{2+} и Fe^{2+} при введении Mo^{6+} . Согласно представленным данным, BSCFM5 оксид характеризуется высокой фазовой стабильностью, а именно отсутствием образования нежелательных фаз, таких как

«браунмиллерит» или «гексагональный перовскит». Однако, на рисунке 71б можно увидеть область, которая соответствует морфотропному изосимметричному фазовому переходу из кубической фазы P_1 ($Pm\bar{3}m$) в высокотемпературную фазу P_2 ($Fm\bar{3}c$). Согласно работе [23], данный переход характерен для большинства СКЭП оксидов.

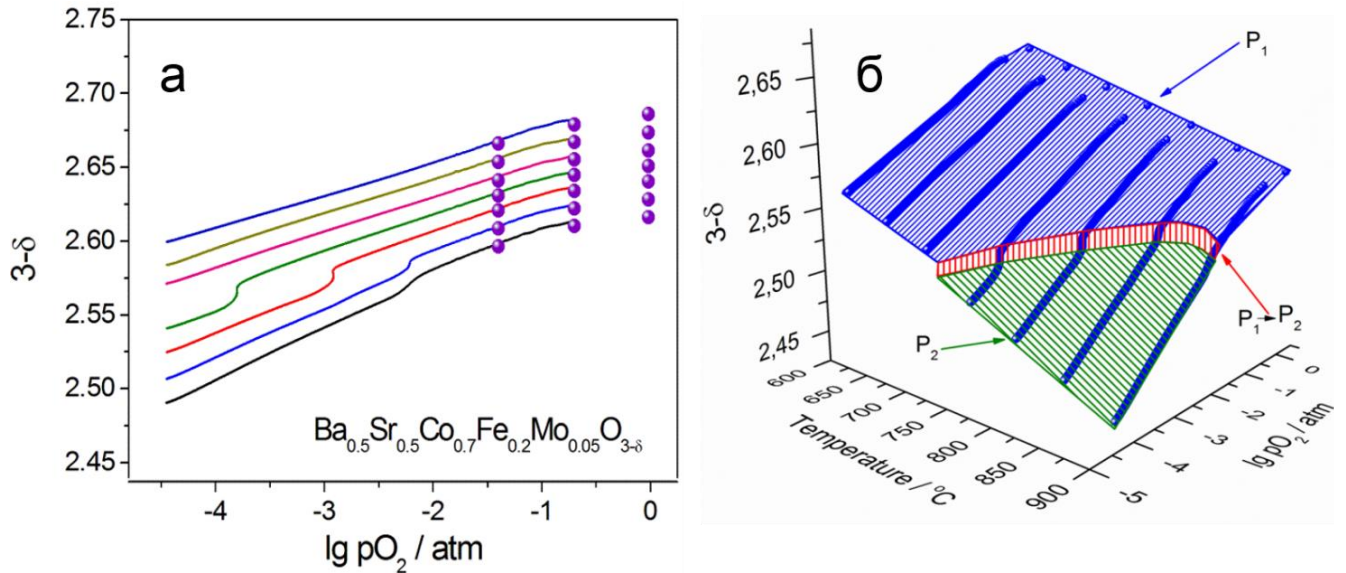


Рисунок 71 – Равновесная фазовая диаграмма « $3-\delta - \lg p_{O_2} - T$ » BSCFM5 ($T=600-900^\circ\text{C}$) (а) двумерный вид и (б) 3D вид.

Для изучения влияния данного перехода на структурную стабильность материалов были выполнены *in situ* высокотемпературные дифракционные эксперименты в высокотемпературной камере Anton Paar НТК-1200 на приборе Bruker D8 Advance при температурах $T=850^\circ\text{C}$ и $T=900^\circ\text{C}$. Для этого, согласно данным из фазовой диаграммы, при каждой температуре в камере НТК-1200 с помощью смесителя газов УФНГС создавали необходимое парциальное давление кислорода p_{O_2} . На рисунке 72 представлены зависимости параметров ячейки от давления кислорода при $T=850^\circ\text{C}$ и $T=900^\circ\text{C}$. Как можно увидеть из графика, параметры ячейки в данных условиях эксперимента не испытывают сильного изменения, при стехиометрии $3-\delta=2.52$ наблюдается небольшой излом, который относится к переходу P_1-P_2 .

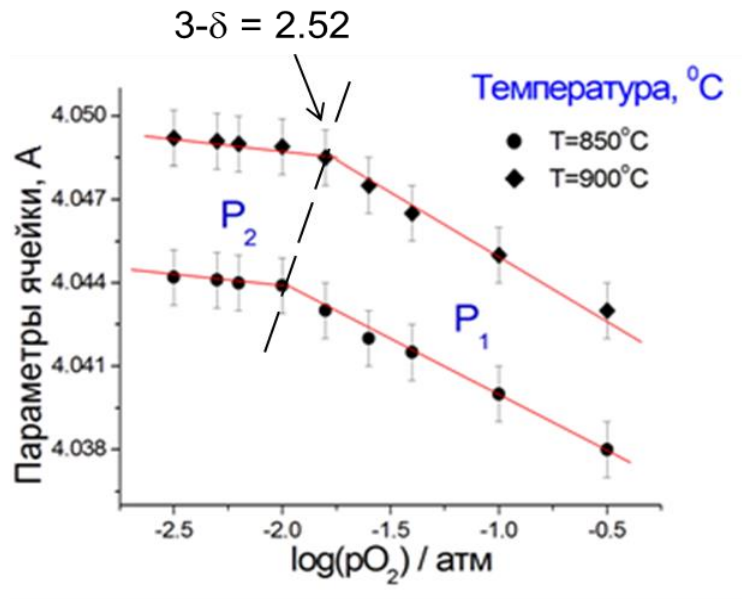


Рисунок 72 – Зависимость параметров элементарных ячеек от парциального давления кислорода при $T=850^\circ\text{C}$ и $T=900^\circ\text{C}$ в области фазового перехода « P_1 - P_2 ».

Заключение к 3 главе

Согласно проведенным исследованиям, замещение кобальта в структуре SCF и BSCF оксидов высоко-зарядными катионами W^{6+} и Mo^{6+} приводит к фазовому расслоению (при $x \geq 0.03$ для SCFW $_x$ и при $x \geq 0.05$ для BSCFM $_x$) и эндотаксиальному росту наноразмерных упорядоченных доменов двойных перовскитов Sr_2CoWO_6 и $(Ba/Sr)CoMoO_6$ для SCFW $_x$ и BSCFM $_x$, соответственно, распределенных в матрице нестехиометрического перовскита. Образование специфической микроструктуры, состоящей из композиционно и структурно различных доменов, связанных с фазами нестехиометрического перовскита (НП) и двойного перовскита (ДП), открывает возможность снизить рабочую температуру новых мембранных материалов, за счет расширения диапазона устойчивости кубической фазы P_1 при $T < 700^\circ\text{C}$ и низком парциальном давлении pO_2 .

С помощью микроструктурных исследований SCFW $_x$ образцов было показано, что понижение кислородной стехиометрии сопровождается наноструктурированием кубической матрицы – образованием доменов размерами ~ 50 нм, в которых происходит

упорядочение кислородных вакансий, характерное для браунмиллерито-подобной структуры. Увеличение содержания допанта в образце SCFW_x приводит к снижению температуры фазового перехода и ромбических искажений в упорядоченной фазе.

С помощью *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции была продемонстрирована высокая структурная стабильность SCFW_x и BSCFM_x материалов в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода (вакуум, $p_{O_2} \sim 10^{-4}$ атм; воздух, $p_{O_2} \sim 0.21$ атм).

С помощью *ex situ* рентгеновской дифракции было показано, что BSCFM_x материалы обладают высокой фазовой стабильностью в окислительных условиях (чистый кислород, $T=700^\circ\text{C}$) в результате подавления фазового перехода «кубический - гексагональный перовскит». С помощью метода квазиравновесного выделения кислорода получена непрерывная равновесная фазовая диаграмма оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$.

4 Кислородная проницаемость дисковых мембран состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.02}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$)

4.1 Анализ кислородных потоков SCFW x дисковых мембран

В данной главе приведены результаты высокотемпературного исследования кислородной проницаемости дисковых газоплотных мембран состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.02}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$) в зависимости от температуры, давления и толщины мембраны.

На рисунке 73 представлены зависимости кислородных потоков через керамические SCFW x мембраны от температуры при фиксированном парциальном давлении кислорода с питающей стороны мембраны ($p_{\text{O}_2.1}=0.21$ атм). Согласно полученным данным, введение в структуру SCF высоко-зарядных катионов W^{6+} приводит к небольшому снижению кислородной проницаемости. Однако, при этом происходит увеличение механической стабильности исследуемых мембранных SCFW x материалов при температурах $T \leq 700^\circ\text{C}$ и низких парциальных давлениях кислорода $p_{\text{O}_2} < 0.01$ атм. Рабочие условия SCF мембран ограничены, поскольку понижение температуры и p_{O_2} сопровождается фазовым превращением «перовскит-браунмиллерит» [34] и разрушением мембраны. Для допированных материалов область стабильности перовскитной фазы существенно увеличивается, что расширяет рабочие условия SCFW x мембран при $T \leq 700^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} < 0.01$ атм. Согласно работам [20, 23–24], создание композиционного беспорядка в SCF оксиде путем введения высоко-зарядных катионов Nb/Ta (V) и Mo/W (VI) приводит к подавлению фазового перехода «перовскит – браунмиллерит», что способствует сохранению целостности мембраны в условиях эксплуатации. Снижение температуры работы керамических мембран является одной из актуальных задач при разработке каталитических мембранных реакторов, используемых для парциального окисления углеводородов в продукты органического синтеза, а также катодных материалов для ТОТЭ [58].

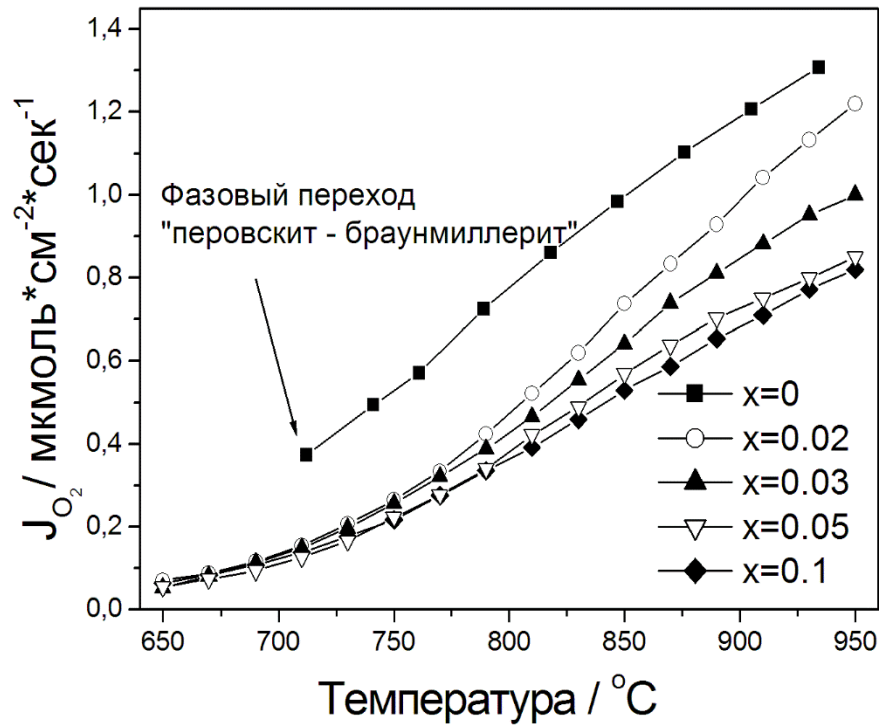


Рисунок 73 – Зависимость кислородных потоков через дисковые мембраны SCFW x толщиной $L=1.65$ мм от температуры; условия: $F_{\text{He}} = 50$ мл / мин; $F_f = 200$ мл / мин; $p_{O_{2.1}} = 0.21$ атм

Особенностью мембран на основе SCFW x является нелинейная зависимость кислородных потоков в координатах Аррениуса (см. рисунок 74), которую в литературе, как правило, связывают либо с фазовым переходом «порядок-беспорядок», либо со сменой лимитирующей стадии кислородной проницаемости [109–111]. Определение эффективной энергии активации в таком случае проводят выделяя два температурных интервала с различными углами наклона, которые относят к разным состояниям вещества или процессам.

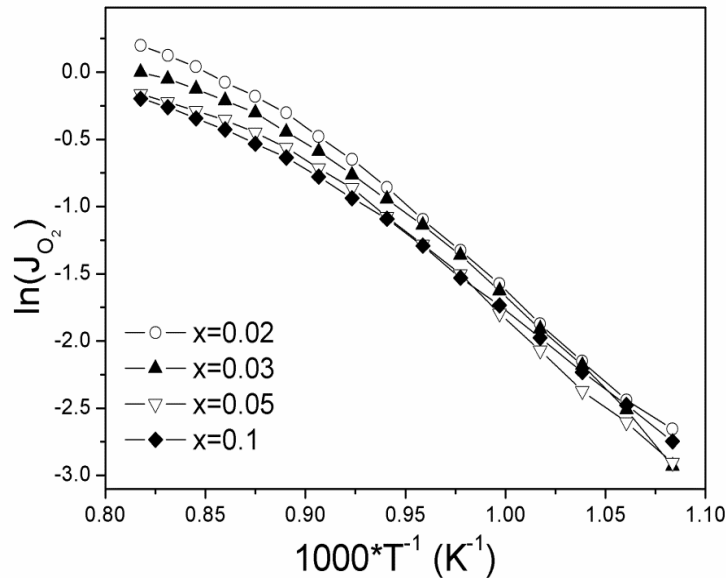


Рисунок 74 – Аррениусовская зависимость кислородных потоков через SCFW_x дисковые мембраны толщиной $L=1.65$ мм; условия: $F_{\text{He}} = 50$ мл/мин; $F_f = 200$ мл /мин; $p_{\text{O}_{2.1}} = 0.21$ атм

Согласно фазовой диаграмме SCF перовскита [67], основные рабочие условия мембран на основе SCF находятся в области стабильности перовскитной фазы P_1 ($Pm\bar{3}m$) и только при $T \leq 750^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} \leq 0.02$ атм возможно образование двухфазной области «БМ (браунмиллерит) – P_1 » или формирование фазы БМ [67]. Для изучения фазового состояния мембранных материалов SCFW_x в условиях, существующих в реакторе на проницаемой стороне мембраны, проводили *in situ* высокотемпературные исследования рентгеновской дифракции (см. рисунок 75). Согласно полученным данным, изоморфное замещение кобальта в структуре SCF катионами W^{6+} приводит к расширению диапазона стабильности перовскитной фазы P_1 . Структура соединения при нагревании не изменяется, все рефлексы относятся к фазе кубического перовскита, параметры решетки SCFW_x образца линейно изменяются с температурой. Согласно значению величины ширины на полувысоте (FWHM) для рефлекса (110), который остается неизменным в температурном интервале $650 \leq T \leq 950^\circ\text{C}$, уширение рефлексов, которое может быть вызвано микроискажениями в структуре, размерами частиц или дефектами упаковки, не происходит в данных условиях. Таким образом, в ходе измерения кислородной проницаемости в диапазоне $650 \leq T \leq 950^\circ\text{C}$ и $0.03 \leq p_{\text{O}_2} \leq 0.031$ атм не происходит изменения фазового состава, поэтому рассмотрим более детально смену лимитирующей стадии

кислородной проницаемости, как возможную причину отклонения от линейной зависимости кислородных потоков от обратной температуры.

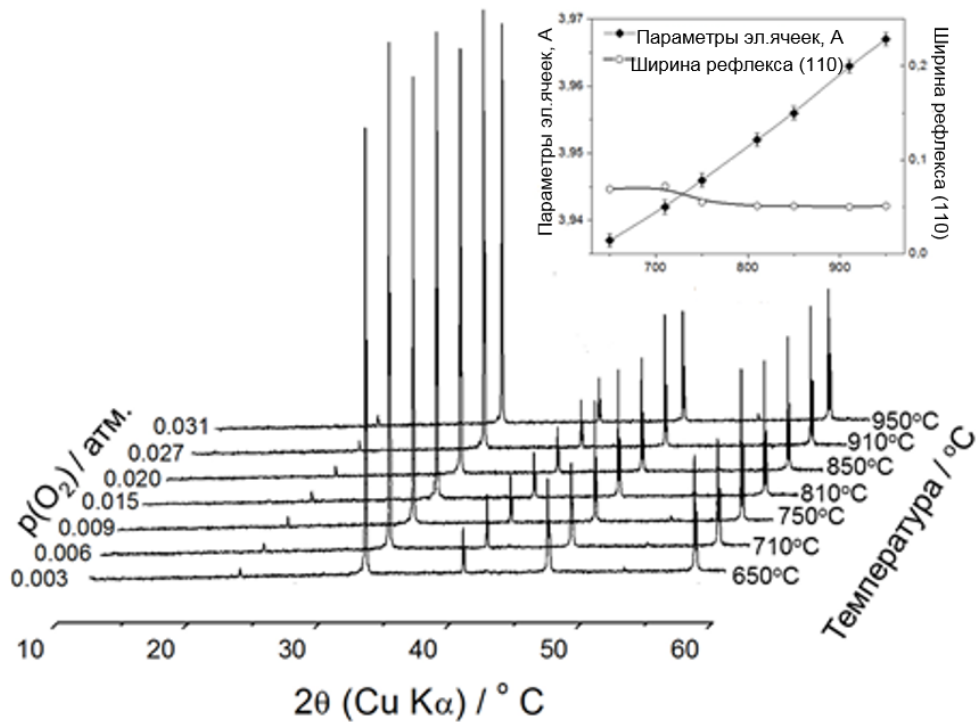


Рисунок 75 – Данные высокотемпературной рентгенографии SCFWx ($x=0.02$) образца при различном pO_2 (атм)

Как правило, определение лимитирующей стадии кислородного транспорта начинают с исследования зависимостей кислородных потоков от парциального давления кислорода с различных сторон мембраны. Согласно представленным на рисунке 76 данным, линеаризация кислородных потоков в координатах « $J_{O_2} = \gamma(pO_{2,1}^n - pO_{2,2}^n)$ » может быть достигнута при переменной степени n . Полученная из линеаризации экспериментальных данных степень n варьировалась в диапазоне $0.2 \leq n \leq 0.65$, при этом с увеличением температуры показатель степени n для SCFWx мембран с различным содержанием допанта приближается к значению 0.2. Согласно кинетическим моделям, используемым в литературе, переменная степень $n > 0$ может быть связана со смешанным контролем кислородных потоков – взаимным влиянием кинетики поверхностных реакций и диффузии ионов кислорода [112], или с изменением кислородной стехиометрии [67].

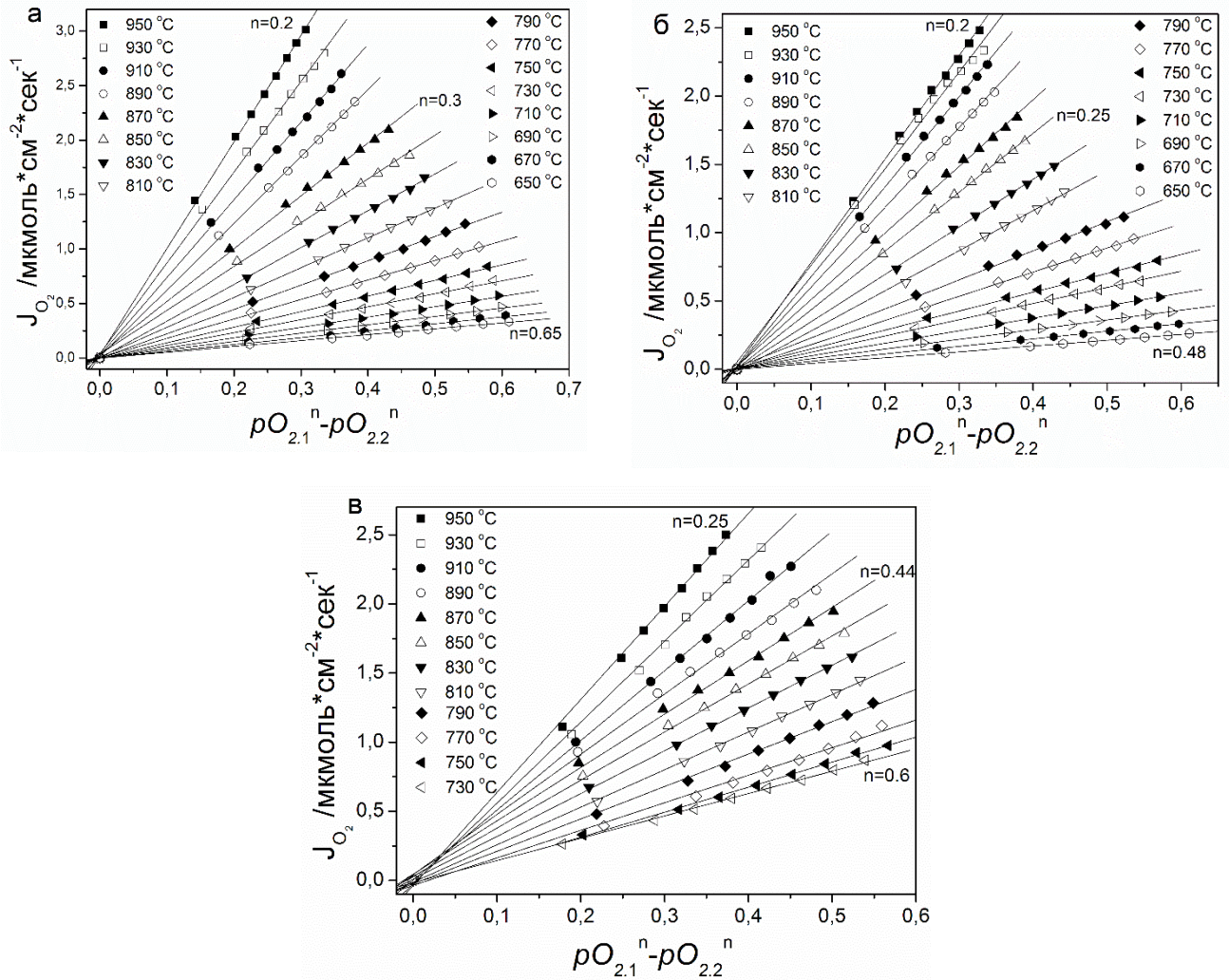


Рисунок 76 – Линейаризация экспериментальных данных по кислородным потокам SCFW_x (x=0.02) (а), SCFW_x (x=0.03) (б), SCFW_x (x=0.05) (в) дисковых мембран

Для подтверждения предположения о смешанном влиянии кинетики поверхностных реакций и диффузии ионов кислорода были проведены исследования кислородных потоков в зависимости от толщины мембран (см. рисунок 77). Согласно рисунку 77, в интервале $1.65 \leq L \leq 2.55$ мм при высоких температурах для SCFW_x дисковых мембран наблюдается зависимость кислородных потоков от толщины мембраны, которая практически исчезает при $T \leq 750^\circ\text{C}$. Это указывает на то, что процесс кислородного транспорта в основном лимитируется объемной диффузией кислорода при высоких температурах, в то время как уменьшение температуры приводит к увеличению степени влияния на кислородные потоки кинетики поверхностных реакций.

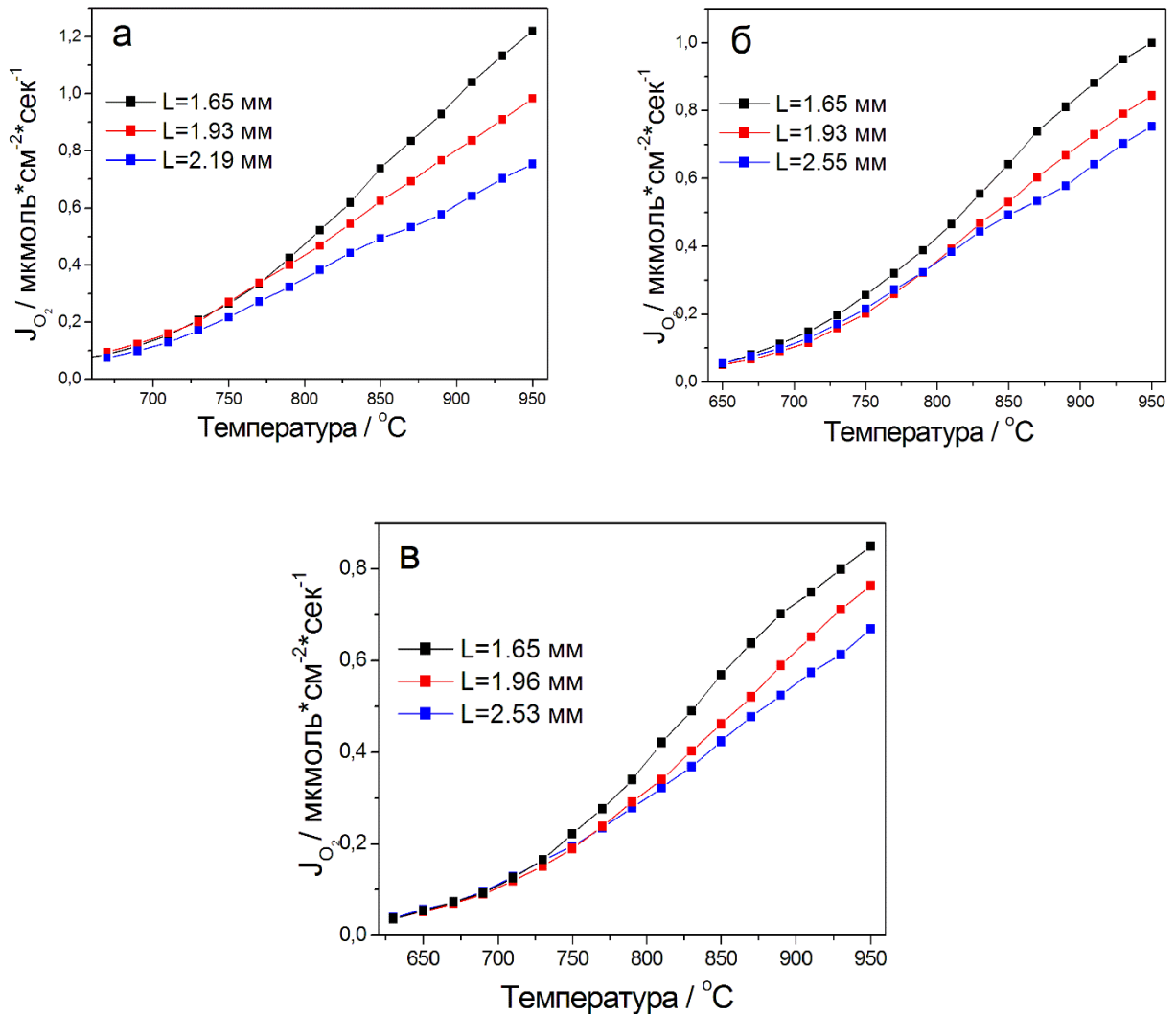


Рисунок 77 – Зависимость кислородных потоков от толщины SCFWx мембран ($x=0.02$ (а), $x=0.03$ (б), $x=0.05$ (в)); условия: $F_{\text{He}} = 50$ мл/мин; $F_f = 200$ мл/мин; $p_{\text{O}_{2.1}}=0.21$ атм

Полученные результаты согласуются с литературными данными по кислородной проницаемости мембранных материалов на основе SCF. Так, в работах [40] было показано, что процесс кислородного транспорта для дисковых мембран на основе SCFNb протекает в смешанном режиме, при этом влияние кинетики поверхностных реакций увеличивается с уменьшением температуры.

Как известно, для увеличения поверхностно-обменных реакций проводят модифицирование поверхности путем нанесения катализатора или пористого слоя [17, 113-114]. В данной работе для подтверждения влияния кинетики поверхностных реакций на кислородную проницаемость SCFWx мембран при низких температурах, поверхности мембраны со стороны $p_{\text{O}_{2.1}}$ и $p_{\text{O}_{2.2}}$ были модифицированы путем нанесения частиц Ag.

На рисунке 78 представлен график зависимости кислородных потоков через SCFWx мембраны с исходной поверхностью и модифицированной с помощью нанесения серебра на поверхность со стороны $pO_{2.1}$ и $pO_{2.2}$. Согласно представленным данным, кислородные потоки при нанесении серебра на поверхность мембраны со стороны $pO_{2.2}$ увеличиваются в 1.3–1.7 раза при температурах $650 \leq T \leq 800^\circ\text{C}$. Коэффициент усиления кислородного потока, рассчитанный как $\hat{\epsilon} = J_{O_2(\text{Ag-perm})} / J_{O_2(\text{Ag-nonmod})}$, уменьшается с увеличением температуры. Модификация поверхности со стороны $pO_{2.1}$ практически не повлияла на величину кислородных потоков.

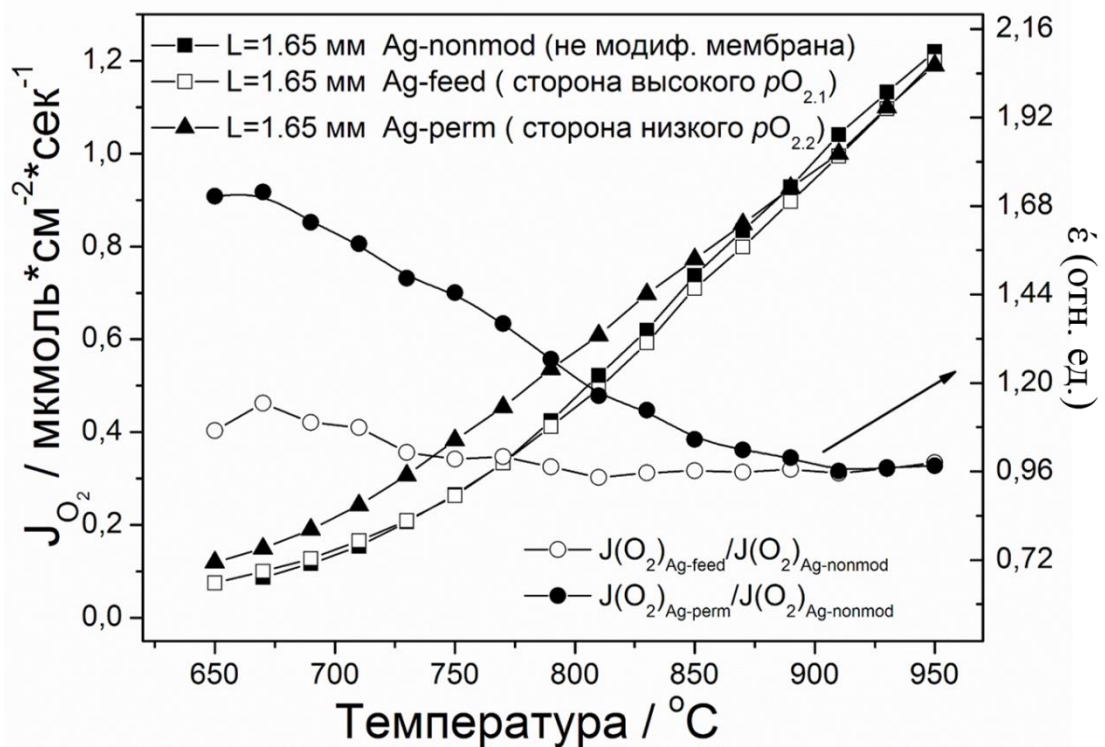


Рисунок 78 – Сравнение кислородных потоков дисковых мембран состава SCFWx ($x=0.02$) с модифицированной поверхностью; температурная зависимость коэффициента усиления кислородных потоков ($\hat{\epsilon} = J_{O_2(\text{Ag-perm})} /$

$$J_{O_2(\text{Ag-nonmod})}) \text{ при нанесении Ag}$$

Таким образом, неаррениусовская зависимость кислородных потоков и переменная степень n являются следствием смешанного механизма процесса кислородного транспорта для SCFWx мембранных материалов.

Из линеаризации экспериментальных данных по кислородной проницаемости в координатах « $J_{O_2} = \gamma(pO_{2,1}^n - pO_{2,2}^n)$ » по углу наклона прямой были определены величины константы $\gamma(T)$ (см. рисунок 76). Аррениусовские зависимости константы $\gamma(T)$ для дисковых мембран SCFWx представлены на рисунке 79. Поскольку кислородные потоки через дисковые мембраны SCFWx при высокой температуре в основном ограничены объемной диффузией кислорода, а при низкой – реакциями поверхностного обмена, эффективную энергию активации объемной диффузии кислорода и реакций поверхностного обмена определяли из угла наклона прямой (см. рисунок 79) при $T \geq 850^\circ\text{C}$ и $T \leq 750^\circ\text{C}$, соответственно.

Полученные величины эффективной энергии активации SCFWx мембран (таблица 9) согласуются с литературными данными для мембран на основе SCF.

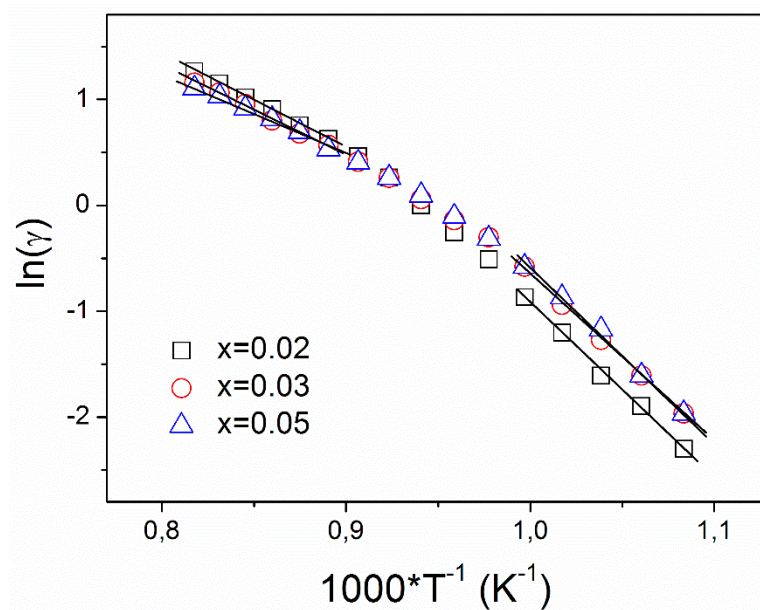


Рисунок 79 – Аррениусовская зависимость коэффициентов $\gamma(T)$, полученных из экспериментальных данных по кислородной проницаемости SCFWx дисковых мембран

Таблица 9 – Значения эффективной энергии активации кислородного транспорта SCFWx дисковых мембран

Состав	$E_a^{\text{эфф}}$ (диффузия) (кДж/моль)	$E_a^{\text{эфф}}$ (кинетика поверхностных реакций) (кДж/моль)
$\text{SrCo}_{0.78}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$	73 ± 7	133 ± 10
$\text{SrCo}_{0.77}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$	69 ± 7	129 ± 10
$\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	65 ± 8	135 ± 10

Как правило, для дисковых мембран на основе СКЭП оксидов, и для SCF в частности, значение $E_a^{\text{эфф}}$ стадии твердофазной диффузии ниже, чем стадии кислородного обмена на поверхности [58, 112, 116]. Таким образом, неаррениусовская зависимость потоков кислорода и изменение степени n при вариации температуры для дисковых мембран SCFWx связана с изменением лимитирующей стадии кислородного транспорта с кинетики поверхностных реакций на объемную диффузию [115].

4.2 Исследование кислородной проницаемости в атмосфере CO₂

Одним из основных требований, предъявляемым к кислород-проницаемым мембранам, используемым в каталитических мембранных реакторах для парциального окисления углеводородов, является их стабильность в атмосфере, содержащей углекислый газ. Как правило, продуктами окисления углеводородов являются CO, CO₂, H₂. Поэтому в данной работе проводили изучение стабильности мембран на основе SCFWx в атмосфере диоксида углерода. Как известно, при нагревании SCF в среде углекислого газа происходит взаимодействие CO₂ с оксидом, что приводит к образованию на поверхности мембраны слоя из карбоната стронция и значительному падению кислородных потоков. На рисунке 80 представлена временная зависимость кислородных потоков через дисковые мембраны состава SCFWx в атмосфере с различным содержанием CO₂ при T=850°C. При обдуве мембраны смесью 20%CO₂/80%He наблюдается снижение кислородной проницаемости на 20% от исходного значения. При этом необходимо отметить, что скорость деградации кислородных потоков SCFWx дисковых мембран заметно меньше, чем на недопированном образце. Так, при

экстраполяции J_{O_2} , используя экспериментальные данные, кислородные потоки через SCF и SCFW_x ($x=0.02$) дисковые мембраны через 100 часов выдержки в 20% CO₂ составят 11% и 41% от начальных значений, соответственно. Увеличение концентрации CO₂ до 100% приводит к падению кислородной проницаемости на 58% и к последующей продолжительной деградации, вследствие постепенного увеличения слоя карбоната стронция на поверхности мембраны. Следует отметить, что смена атмосферы с 100% CO₂ снова на He приводит к разложению карбоната стронция и быстрому восстановлению кислородных потоков до исходных значений.

Таким образом, введение в структуру SCF высоко-зарядных катионов W⁶⁺ приводит к увеличению стабильности новых SCFW_x мембранных материалов в атмосфере с 20% CO₂, что может быть обусловлено кислотными свойствами катионов W⁶⁺, а также формированием композиционного материала, содержащего фазы нестехиометрического перовскита и двойного перовскита [114].

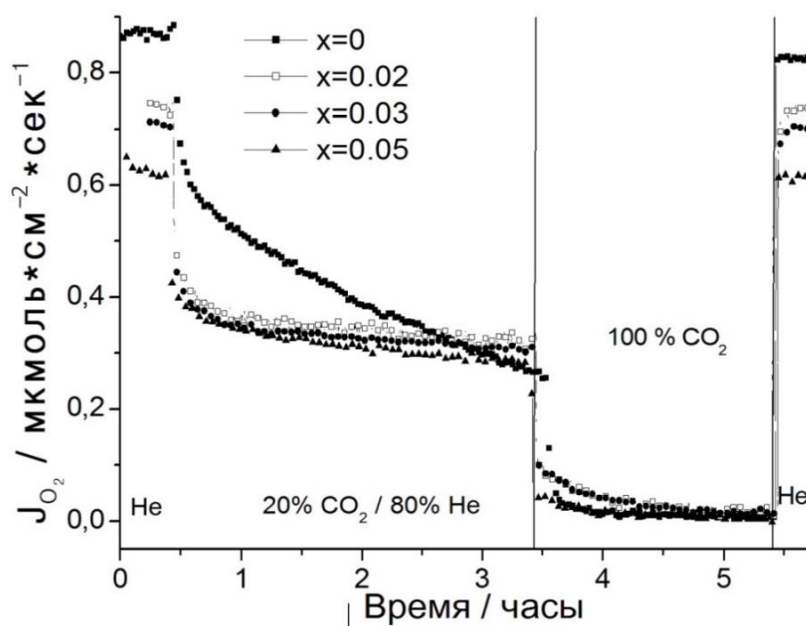


Рисунок 80 – Зависимость кислородных потоков дисковых мембран состава SCFW_x в атмосфере CO₂

Заключение к 4 главе

Исследования кислородной проницаемости дисковых мембран SCFW_x в зависимости от парциального давления кислорода, температуры и толщины мембраны показали, что процесс кислородного транспорта контролируется как объемной диффузией, так и реакциями поверхностного обмена, вклад которых увеличивается с уменьшением температуры. Вывод о смешанном контроле подтверждается зависимостью кислородных потоков от толщины при $T \geq 750^\circ\text{C}$ и увеличением потоков кислорода в 1.3–1.7 при $T \leq 800^\circ\text{C}$ в результате модификации поверхности проницаемой стороны мембраны. Новые материалы обладают улучшенными характеристиками в присутствии углекислого газа.

5 Кислородная проницаемость микротрубчатых мембран на основе BSCFMx

($x=0, 0.05$)

Керамические микротрубчатые (МТ) мембраны на основе перовскитоподобных оксидов в последние 10 лет вызывают большой интерес благодаря тому, что специфическая микроструктура МТ мембран, состоящая из пористого и тонкого газоплотного слоев, обеспечивает высокую кислородную проницаемость и улучшенную механическую стабильность [77–78].

В данной работе были проведены высокотемпературные исследования кислородной проницаемости МТ мембран на основе нестехиометрических перовскитов состава BSCFMx ($x=0, 0.05$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Структуру и морфологию МТ мембран на основе BSCFMx, полученных с помощью метода фазовой инверсии, исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Согласно рисунку 81, МТ BSCFM5 мембрана характеризуется асимметричной структурой, состоящей из пористых слоев с внешней и внутренней сторон мембраны, а также газоплотного слоя в центре.

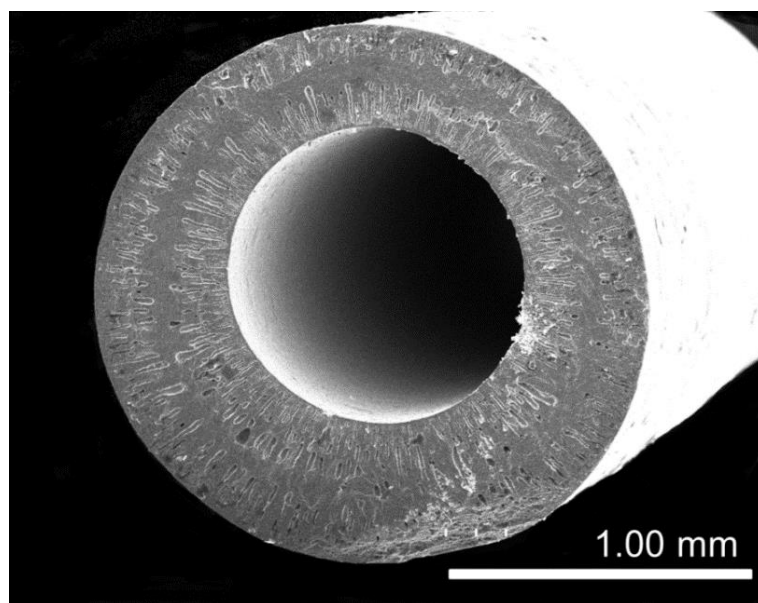


Рисунок 81 – Данные СЭМ МТ мембраны на основе BSCFM5

Температурные зависимости кислородных потоков через МТ мембраны на основе BSCFM_x (x=0, 0.05) представлены на рисунке 82. Согласно представленным данным, введение высоко-зарядных катионов молибдена в структуру нестехиометрического оксида BSCF приводит к увеличению кислородной проницаемости через МТ мембраны. Кислородные потоки МТ BSCFM5 мембраны при T=900°C и pO_{2,1} = 0.21 атм достигают значения $J_{O_2} \sim 9.8$ мл см⁻²мин⁻¹ и, таким образом, являются рекордными в сравнении с литературными данными [77-78].

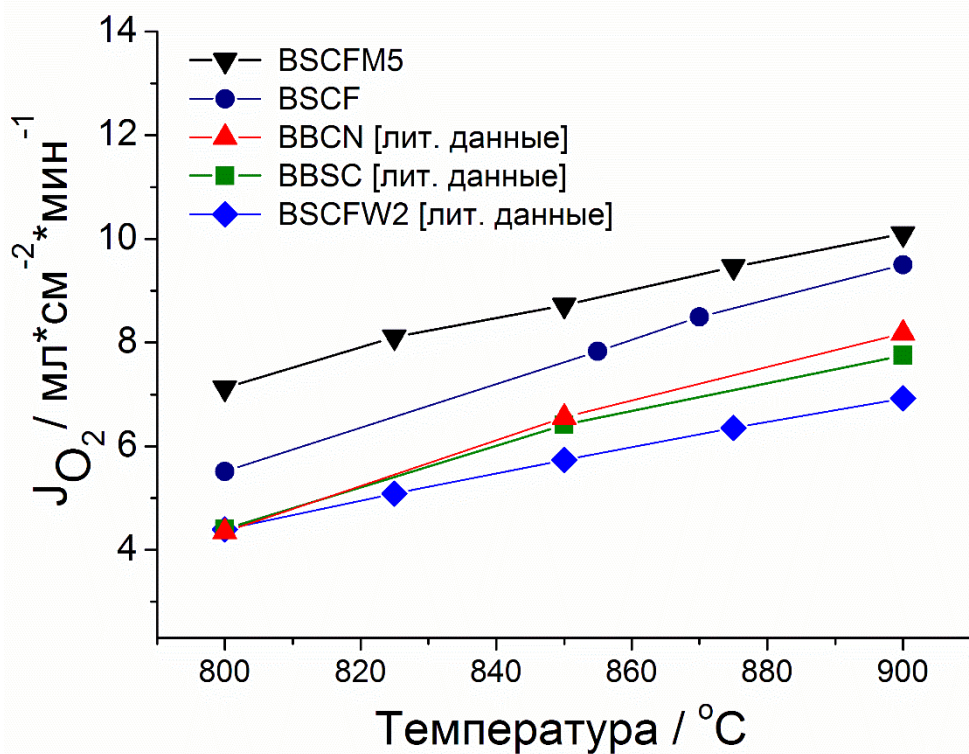


Рисунок 82 – Температурные зависимости кислородных потоков через МТ мембраны на основе BSCF оксидов: (1) - BSCFM5 [106], условия: $F_{He}=90$ мл/мин; $p_{O_{2,1}}=0.21$ атм; (2) - BSCF [106], условия: $F_{He}=90$ мл/мин; $p_{O_{2,1}}=0.21$ атм; (3) - BBCN [77], условия: $F_{He}=90$ мл/мин; $p_{O_{2,1}}=0.21$ атм; (4) - BBSC [78], условия: $F_{He}=90$ мл/мин; $p_{O_{2,1}}=0.21$ атм; (5) - BSCFW2 [19], условия: $F_{He}=100$ мл/мин; $p_{O_{2,1}}=0.21$ атм

Для определения лимитирующей стадии кислородной проницаемости СКЭП оксидов и нахождения кинетических параметров процесса кислородного транспорта, как правило, проводят анализ зависимостей кислородных потоков от температуры и

парциального давления кислорода (см. главу 4). На данный момент, анализ кислородных потоков в дисковых мембранах (планарного типа) достаточно хорошо разработан и изложен, например, в работе [112]. Согласно [17–20, 109–112], кислородный поток через дисковую мембрану можно представить в эмпирической форме:

$$J_{O_2} = \gamma(T)(pO_{2.1}^n - pO_{2.2}^n), \quad (5.1)$$

где $pO_{2.1}$, $pO_{2.2}$ – парциальное давление со стороны высокого и низкого давления кислорода в мембране, соответственно; $\gamma(T)$ – температурный фактор, n – порядок реакции, связанный с лимитирующей стадией переноса кислорода.

Поскольку поверхность спеченной мембраны близка к геометрической, это позволяет сравнивать удельные потоки J_{O_2} , полученные разными исследовательскими группами, а также для разных мембранных материалов (при условии, что процесс контролируется кинетикой поверхностных реакций или для мембран одинаковой толщины).

При анализе кислородных потоков в МТ мембранах необходимо учитывать специфику их геометрии и микроструктуры. Использование уравнения (5.1) для описания кислородной проницаемости в керамических МТ мембранах не является корректным, поскольку кислородный поток изменяется вдоль длины МТ мембраны, а $pO_{2.2}$ (L) на выходе является нелинейной функцией длины, диаметра мембраны и расхода газаносителя. Таким образом, для описания процесса кислородного транспорта через МТ мембраны и получения кинетических параметров, имеющих физический смысл, необходимо компьютерное моделирование кислородных потоков [117–121].

5.1 Моделирование процесса кислородной проницаемости через МТ мембрану

Для определения механизма кислородной проницаемости МТ мембран с тонким газоплотным слоем на основе оксида BSCFM x ($x=0, 0.5$) была использована математическая модель, которая основана на следующих предположениях:

- 1) мембрана работает в стационарных изотермических условиях;
- 2) осевая и радиальная дисперсии в газах пренебрежимо малы;
- 3) для газовой смеси применим закон идеального газа;
- 4) парциальные давления кислорода на внешней и внутренней поверхностях мембраны такие же, как и в газовой фазе;
- 5) общее давление в газах поддерживается на уровне атмосферного давления.

Данная модель предполагает, что каждая секция МТ мембраны работает в стационарных условиях с переменными значениями $p_{O_{2.1}}(x)$ с внешней стороны и $p_{O_{2.2}}(x)$ с внутренней стороны МТ мембраны, то есть парциальное давление кислорода меняется в зависимости от расстояния (x) от входа мембраны. В таком случае, $p_{O_{2.2}}$ на выходе можно определить суммированием всех потоков кислорода через поверхности секций МТ мембраны (см. рисунок 83).

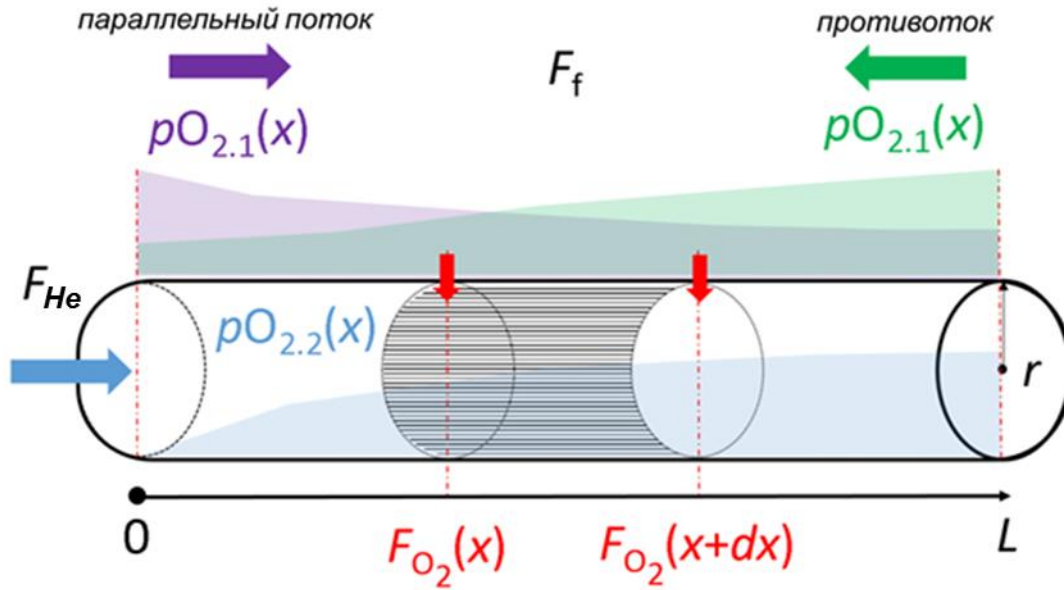


Рисунок 83 – Схематичное изображение изменения парциального давления кислорода $p_{O_{2.1}}$ и $p_{O_{2.2}}$ вдоль МТ мембраны

Предположим, что кислородный поток F_{O_2} (моль/с) через каждый элемент поверхности мембраны пропорционален разности в соответствии с уравнением (5.1):

$$F_{O_2}(x, x+dx) = \gamma(T)(p_{O_{2.1}}^n(x) - p_{O_{2.2}}^n(x))dS, \quad (5.2)$$

где S – площадь поверхности МТ мембраны; $\gamma(T)$ – температурный фактор.

Как правило, кислородная проницаемость через керамические мембраны определяется либо реакциями поверхностного обмена, либо объемной диффузией кислорода [112]. Таким образом, параметр $\gamma(T)$ связан либо со скоростью кислородного обмена на поверхности мембраны, либо с коэффициентом объемной диффузии (или с их взаимным влиянием). Если объемная диффузия является лимитирующей стадией

кислородного транспорта, то формулу для расчета площади поверхности МТ мембран, согласно литературным данным [120–121], можно представить в виде:

$$S = \pi L D_m \frac{(D_o - D_i)}{\ln\left(\frac{D_o}{D_i}\right)}, \quad (5.3)$$

где D_m – средний логарифмический диаметр МТ мембраны; L , D_o и D_i – длина, наружный и внутренний диаметры МТ мембраны, соответственно.

Выражение данного вида используется, как правило, в инженерных расчетах, включая тепломассообмен. Его использование имеет смысл в том случае, когда МТ мембрана имеет большую толщину, чем характеристическая L_c [61]. Однако, ввиду малой толщины газоплотного слоя МТ мембран, влиянием диффузии на кислородный транспорт можно пренебречь.

Развитая микроструктура МТ мембран не позволяет определить площадь поверхности газоплотного слоя (см. рисунок 81). Это, в свою очередь, приводит к сложности определения величины удельного кислородного потока J_{O_2} . Таким образом, сравнение кислородных потоков для разных МТ мембран не является корректным и может использоваться лишь для оценки эффективности работы мембран. Тем не менее, неопределенность в вычислении поверхности газоплотного слоя не влияет на величину эффективной энергии активации, которая зависит только от механизма лимитирующей стадии кислородного транспорта и материала МТ мембраны.

Выражение, описывающее кислородный поток через МТ мембрану, может быть получено с помощью использования баланса масс входящего и исходящего потоков молекулярного кислорода из выбранного участка МТ мембраны. Используя безразмерные значения парциального давления кислорода, уравнения баланса масс можно записать, как:

$$F_{He}(x+dx)p_{O_{2,2}}(x+dx) = F_{He}(x)p_{O_{2,2}}(x) + F_{O_2}(x, x+dx), \quad (5.4)$$

$$F_f(x+dx)p_{O_{2,1}}(x+dx) = F_f(x)p_{O_{2,1}}(x) - F_{O_2}(x, x+dx), \quad (5.5)$$

где $F_{He}(x)$ – скорость потока газа-носителя (моль/с) внутри МТ мембраны; $F_f(x)$ – скорость потока воздушной смеси (O_2/N_2) (моль/с) с питающей стороны МТ мембраны на расстоянии x от входа; $F_{O_2}(x, x+dx)$ – молярный расход кислорода (моль/с) через участок поверхности МТ мембраны между x и $x + dx$.

Баланс масс для входящего и исходящего газовых потоков будет записан как:

$$F_s(x+dx) = F_s(x) + F_{O_2}(x, x+dx), \quad (5.6)$$

$$F_f(x+dx) = F_f(x) - F_{O_2}(x, x+dx). \quad (5.7)$$

Из уравнений 5.2 – 5.7 следует:

$$p_{O_{2.2}}(x+dx) = \frac{F_{He}(x)p_{O_{2.2}}(x) + F_{O_2}(x, x+dx)}{F_{He}(x, x+dx)}, \quad (5.8)$$

$$p_{O_{2.1}}(x+dx) = \frac{F_f(x)p_{O_{2.1}}(x) - F_{O_2}(x, x+dx)}{F_f(x, x+dx)}. \quad (5.9)$$

Если принять начальное давление кислорода в газе-носителе $p_{O_{2.2}} \sim 0$, то, используя уравнения (5.8) и (5.9), легко рассчитать изменение $p_{O_{2.2}}(x)$ вдоль МТ мембраны с использованием модели параллельного потока – потока через мембранный модуль, в котором газ со стороны входа и выхода мембраны движется параллельно поверхности мембраны в одних и тех же направлениях. Так как в данной работе для измерения кислородной проницаемости МТ мембран использовался реактор с режимом работы противоточного газового потока (противотока), то в процедуре расчета в качестве отправной точки использовали переменное значение $p_{O_{2.2}}(L)$.

На рисунке 84 представлены экспериментальные и расчётные зависимости $p_{O_{2.2}}$ от длины МТ мембраны на основе BSCFM5, которые, как можно увидеть, хорошо совпадают. Парциальное давление кислорода в газе-носителе постепенно увеличивается с увеличением длины МТ мембраны, причем зависимость близка к логарифмической функции (см. вставку на рисунке 84).

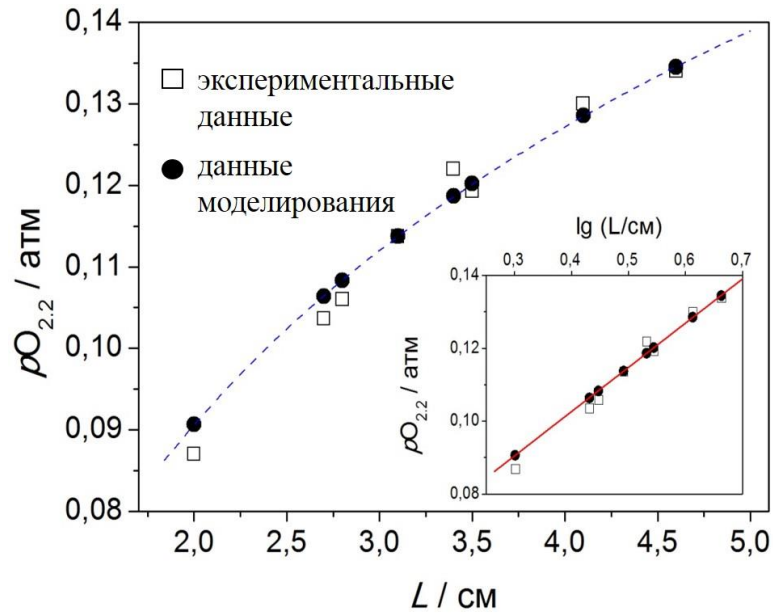


Рисунок 84 – Зависимость $pO_{2.2}$ от длины BSCFM5 МТ мембраны. Экспериментальные и рассчитанные с помощью модели противотока данные; вставка: логарифмическая зависимость полученных данных; используемые параметры: $\gamma = 44.1$ (32.8 мкмоль / см^2), $n = 0.65$, $T = 850^\circ\text{C}$, $F_s = 100$ мл/мин, $F_{He} = 200$ мл/мин, $pO_{2.1} = 0.21$ атм

На рисунках 85а и 85б показаны экспериментальные и расчетные значения $pO_{2.2}(L)$ при разных температурах в зависимости от $pO_{2.1}$ с питающей стороны МТ мембраны на основе BSCF и BSCFM5 оксидов, соответственно. Рисунки 85в и 85г демонстрируют качество модели.

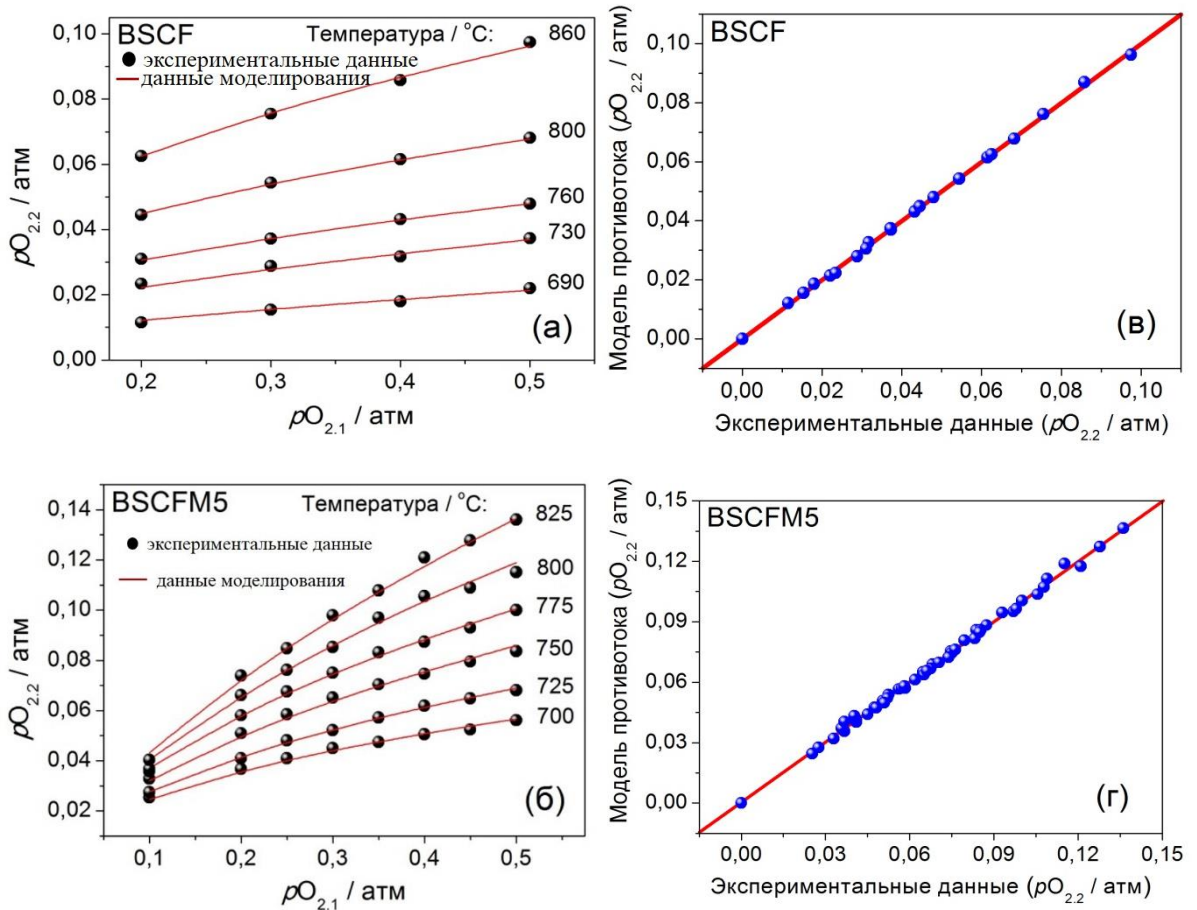


Рисунок 85 – Экспериментальные и расчетные значения $p_{O_{2,2}}(L)$ в зависимости от $p_{O_{2,1}}(0)$ для BSCF МТ мембраны, $L=3.3$ см, $D=0.123$ см, $F_{He} = 80$ мл/мин, $F_f = 200$ мл/ мин (а; в); экспериментальные и расчетные значения $p_{O_{2,2}}(L)$ в зависимости от $p_{O_{2,1}}(0)$ для BSCFM5 МТ мембраны, $L=3.2$ см, $D=0.1$ см, $F_{He} = 100$ мл/ мин, $F_f = 200$ мл /мин (б; г)

Поскольку кислородный поток на выходе из МТ мембраны вычисляется с помощью выражения $F_{O_2}(L) = p_{O_{2,2}}(L) \times F_s(L)$, он также является нелинейной функцией длины МТ мембраны. Следовательно, использование температурной зависимости кислородного потока для МТ мембран в аррениусовских координатах не имеет физического смысла. Зависимость экспериментальных и рассчитанных с помощью модели значений эффективной энергии активации ($E_a^{эфф}$) от длины МТ мембраны на основе BSCFM5 показаны на рисунке 86.

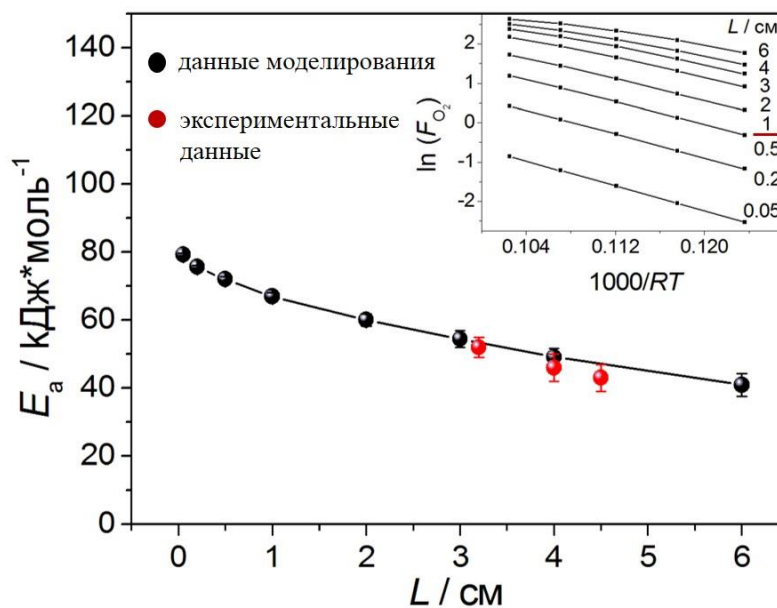


Рисунок 86 – Зависимость $E_a^{\text{эфф}}$ от длины МТ мембраны: экспериментальные и рассчитанные с использованием модели данные для МТ мембраны BSCFM5; вставка: температурная зависимость кислородных потоков через МТ мембраны с различной длиной L ($L=0.05\text{--}6$ см) в координатах Аррениуса

Кроме того, данные, представленные на рисунке 87, показывают, что значение $E_a^{\text{эфф}}$ существенно зависит от парциального давления кислорода $p_{\text{O}_{2.1}}$ с питающей стороны МТ мембраны. Таким образом, $E_a^{\text{эфф}}$, полученная из температурной зависимости кислородных потоков при фиксированном давлении $p_{\text{O}_{2.1}}$, представляет интерес только для технологических задач, но не для определения лимитирующей стадии кислородного транспорта в МТ мембранах. В этом случае необходимо анализировать значение температурного фактора $\gamma(T)$, полученного из данных моделирования.

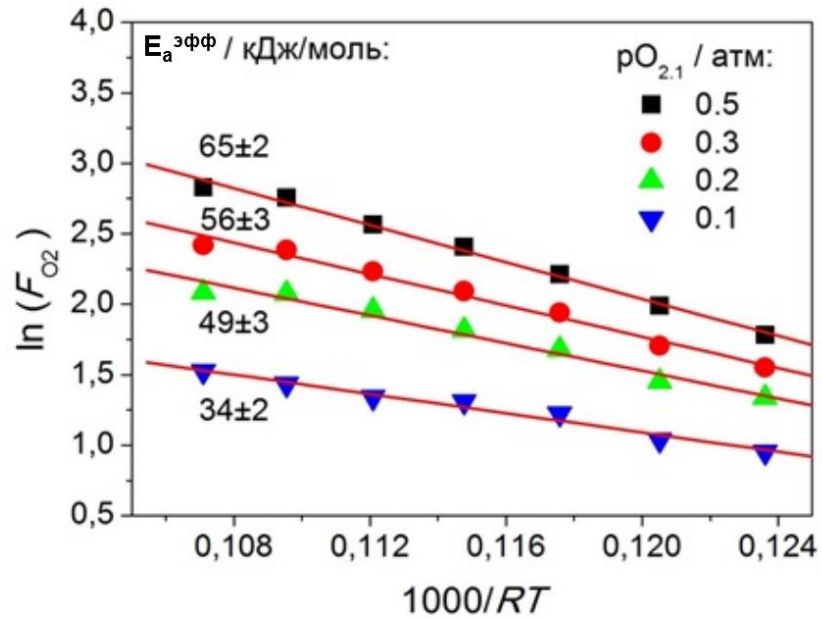


Рисунок 87 – Температурная зависимость кислородных потоков МТ мембраны на основе BSCFM5 оксида в координатах Аррениуса при разных значениях $p_{O_{2.1}}$

Таким образом, в данной работе параметры $\gamma(T)$ и n , а также $E_a^{\text{эфф}}$ процесса кислородного транспорта МТ мембран на основе BSCFM x ($x=0, 0.05$) определяли с помощью компьютерного моделирования в соответствии с уравнениями 5.2–5.9. Вычисленные значения параметров $\gamma(T)$ для BSCF и BSCFM5 МТ мембран представлены в координатах Аррениуса на рисунке 88. $E_a^{\text{эфф}}$ процесса кислородного транспорта МТ мембран на основе BSCFM x , определенная из аррениусовской зависимости параметра $\gamma(T)$ от температуры, составила 113 ± 2 кДж/моль для $x=0$ и 82 ± 1 кДж/моль для $x=0.05$.

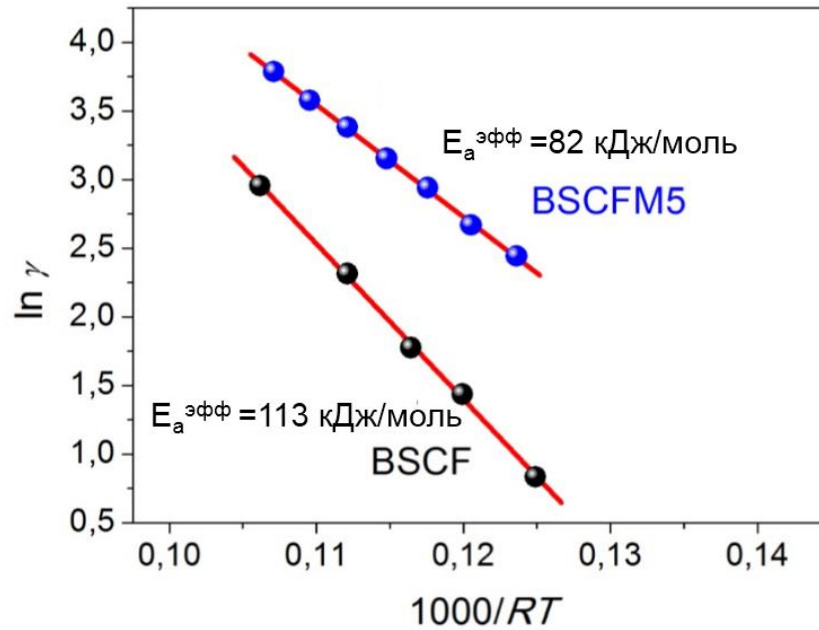


Рисунок 88 – Аррениусовская зависимость параметра $\gamma(T)$ для BSCF и BSCFM5 МТ мембран

Как видно из рисунка 88, МТ мембрана на основе BSCFM5 характеризуется более высокими значениями температурного коэффициента $\gamma(T)$ и более низкой энергией активации (82 ± 1 кДж/моль), чем МТ мембрана на основе BSCF (113 ± 2 кДж/моль). Последнее значение совпадает с энергией активации 113 ± 11 кДж/моль для константы поверхностного обмена BSCF оксида k_δ , полученной с помощью метода релаксации электропроводности [48], а также с k_δ , рассчитанной с помощью метода изотопного профилирования (IEDP) (106 кДж/моль) [121]. Значения энергии активации 112–119 кДж/моль, полученные для микротрубчатых мембран BSCF оксида в низкотемпературной области, когда лимитирующей стадией кислородного транспорта являются реакции поверхностного обмена, согласуются со значениями, полученными в данной работе.

В литературе представлен большой разброс данных по энергиям активации кислородного транспорта для BSCF МТ мембран (от 58 до 120 кДж/моль [122–123]), что, по-видимому, обусловлено различными экспериментальными условиями, геометрическими параметрами МТ мембран, а также возможным загрязнением материала при синтезе, например, серой [18]. Соответствие полученных с помощью моделирования значений энергии активации МТ мембраны на основе BSCF с независимыми результатами для k_δ можно рассматривать как подтверждение надежности

математической модели, используемой в данной работе. Литературные данные энергии активации диффузии кислорода в дисковых мембранах на основе BSCF варьируются в пределах 26–86 кДж/моль [48, 122–123]. Эти значения заметно ниже тех, которые мы наблюдаем в данной работе для BSCF МТ мембран. Это позволяет предположить, что кинетика поверхностных реакций является лимитирующей стадией кислородного транспорта для МТ мембран на основе BSCF.

Значение $E_a^{\text{эфф}}$ для МТ мембраны на основе BSCFM5 составляет 82 ± 2 кДж/моль. Это значительно выше значений энергии активации диффузии 30–40 кДж/моль [124] и 55 ± 5 кДж/моль [124], которые были получены для дисковых мембран на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{Fe}_{0.195}\text{Mo}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной 0.75–1.4 мм и 1.5–3.2 мм, соответственно. С учетом того, что толщина газоплотного слоя в МТ мембранах BSCFM5 намного меньше (<100 мкм), рассчитанный с помощью моделирования температурный коэффициент $\gamma(T)$, также как в случае BSCF МТ мембраны, был отнесен к константе поверхностного обмена.

5.2 Исследования стабильности МТ мембран на основе BSCFMx

Как уже отмечалось ранее, одними из наиболее важных условий при эксплуатации мембран является их химическая и термическая стабильность в атмосфере CO_2 . Согласно работам [54–56], BSCF оксид не обладает стабильностью в атмосфере, содержащей углекислый газ, что приводит к снижению кислородных потоков и разрушению мембраны. Arnold и др. [55] показали, что воздействие CO_2 на BSCF мембрану более 70 часов приводит к разложению перовскитной фазы на 40–50 мкм. Как правило, падение кислородной проницаемости и разрушение мембраны BSCF связано с образованием устойчивых карбонатов Sr и Ba на поверхности оксида.

На рисунке 89 представлены временные зависимости кислородных потоков МТ мембран на основе BSCF и BSCFM5 в присутствии CO_2 при $T=850$ и $T=750^\circ\text{C}$. Как можно увидеть из рисунка 89, после переключения газового потока с проницаемой стороны МТ мембраны (с чистого He на смесь 20% CO_2 /80%He) наблюдается уменьшение кислородных потоков примерно в два раза, причем скорость и глубина спада при $T=750^\circ\text{C}$ выше, чем при $T=850^\circ\text{C}$. Необходимо отметить, что кислородные потоки МТ BSCFM5 мембран после спада остаются постоянными в течение 50 и 80 часов при $T=750^\circ\text{C}$ и $T=850^\circ\text{C}$, соответственно, в отличие от BSCF, где падение потоков продолжается до нуля. Согласно [18–19, 21–22, 124], введение высоко-зарядных катионов в структуру BSCF вызывает повышение стабильности новых мембранных материалов в атмосфере,

содержащей CO_2 , в результате снижения основности оксида (как и в случае SCFWx оксидов), а также за счет образования двухфазных систем на основе НП и ДП фаз.

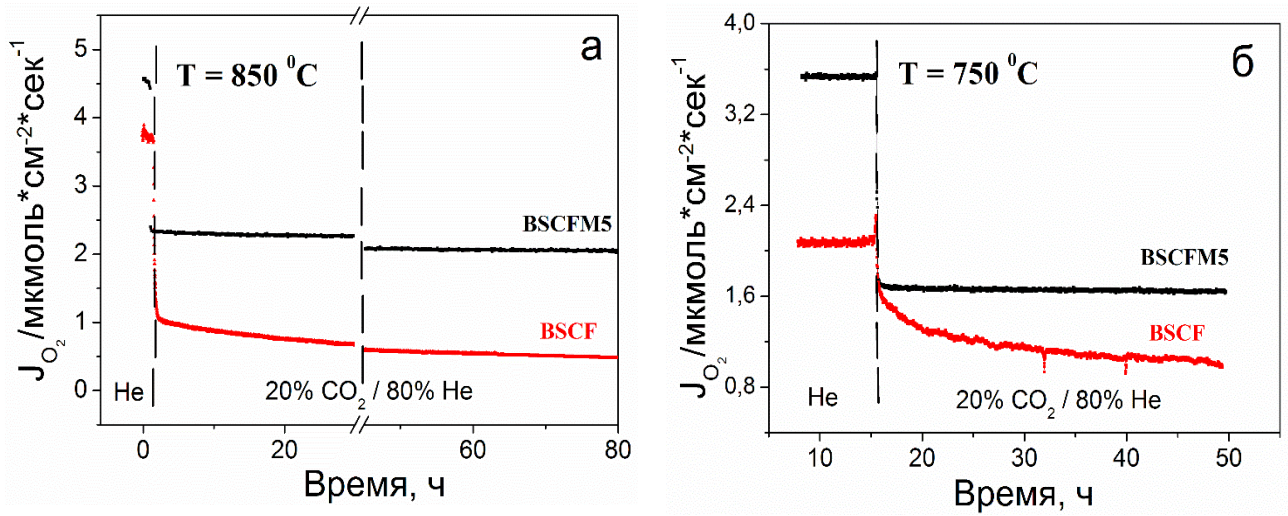


Рисунок 89 – Зависимость кислородных потоков МТ мембран на основе BSCF и BSCFM5 в атмосфере CO_2 при $T = 850^\circ\text{C}$ (а) и при $T = 750^\circ\text{C}$ (б). Условия: $F_{\text{He}} = 90$ мл/мин; $p_{\text{O}_2,1} = 0.21$ атм

Поскольку, нагрев током позволяет осуществлять быстрый нагрев и охлаждение МТ мембран, в ходе работы были проведены эксперименты по термоциклированию. На рисунках 90а и 90б приведены 150 циклов нагрев–охлаждение в течение 45 часов МТ BSCFM5 мембран со скоростью $V = 35^\circ/\text{мин}$ и фрагмент термоциклирования, соответственно. Необходимо отметить, что кислородные потоки оставались стабильными в течение всего времени проведения эксперимента и составляли $J_{\text{O}_2} \sim 5.2 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ и $J_{\text{O}_2} \sim 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ для $T = 850^\circ\text{C}$ и $T = 600^\circ\text{C}$, соответственно. Полученные данные показали наличие у МТ BSCFM5 мембран высокой стабильности к термошоку.

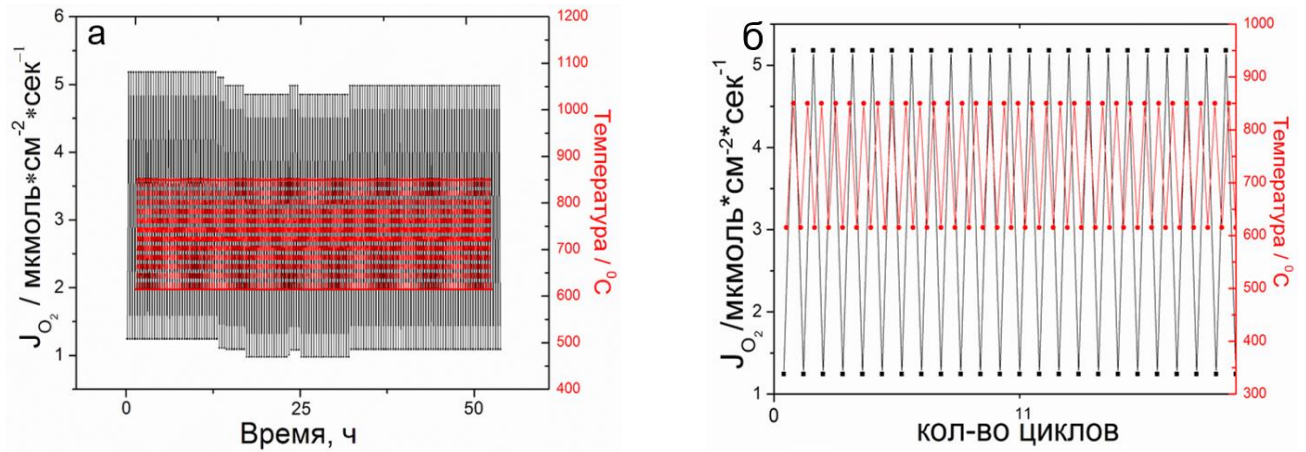


Рисунок 90 – (а) Термоциклирование МТ BSCFM5 мембраны; условия эксперимента: $T=600\text{--}850^{\circ}\text{C}$; V нагрева/охлаждения = $35^{\circ}/\text{мин}$; $p_{\text{O}_{2.1}}=0.21$ атм; (б) фрагмент термоциклирования (22 цикла)

Как отмечалось ранее, оксид BSCF является нестабильным при температурах ниже 850°C в атмосферах с повышенным содержанием кислорода и претерпевает фазовый переход, приводящий к образованию гексагональных и тригональных фаз [50–51]. Этот переход сопровождается уменьшением скорости кислородного обмена оксида с газовой фазой, что приводит к деградации потоков кислорода [50–52]. В данной работе были проведены исследования устойчивости кислородной проницаемости МТ BSCFM5 мембраны на воздухе. Как можно увидеть на рисунке 91, кислородные потоки оставались стабильными в течение 180 часов ($T=800^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_{2.1}}=0.21$ атм, $F_f=150$ мл/мин, $F_{\text{He}}=90$ мл/мин) и составляли $J_{\text{O}_2} \sim 5.4$ $\mu\text{моль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$.

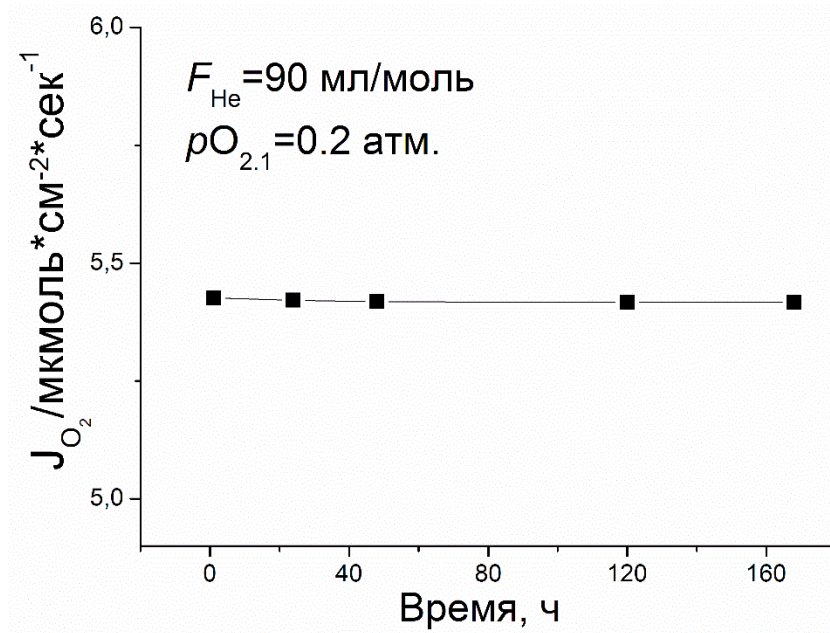


Рисунок 91 – Зависимость кислородных потоков BSCFM5 МТ мембраны от времени; условия эксперимента: $T=800^{\circ}C$; $p_{O_{2,1}} = 0.21$ атм; $F_f = 150$ мл/мин; $F_{He} = 90$ мл/мин

Заключение к 5 главе

В данной главе были проведены высокотемпературные исследования кислородной проницаемости МТ мембран на основе BSCFM x ($x=0, 0.05$). Согласно полученным данным, МТ мембрана на основе оксида BSCFM5 демонстрирует рекордные кислородные потоки.

Для определения лимитирующей стадии кислородной проницаемости и нахождения ее кинетических параметров, в данной работе была разработана полуэмпирическая математическая модель, учитывающая геометрические особенности микротрубчатых мембран. Представленная модель описывает зависимость парциального давления кислорода $p_{O_{2,2}}$ на выходе из реактора от длины мембраны, парциального давления кислорода ($p_{O_{2,1}}$) на входе в реактор, а также температуры. Результаты сравнения рассчитанных с помощью модели данных с экспериментальными данными, полученными на МТ мембранах состава BSCF и BSCFM5, показали хорошую корреляцию и продемонстрировали высокое качество используемой модели.

Показано, что для определения энергии активации кислородного транспорта необходимо анализировать температурную зависимость коэффициента $\gamma(T)$, а не кислородные потоки на выходе из МТ мембран. Значения энергии активации, полученные из коэффициентов $\gamma(T)$, вычисленных по разработанной модели, согласуются с независимыми литературными данными и позволяют утверждать, что кислородный транспорт в МТ мембранах на основе BSCF и BSCFM5 контролируется обменными реакциями на поверхности.

Исследования стабильности кислородных потоков МТ мембран на основе BSCF в атмосфере CO_2 показали, что введение катионов Mo^{6+} в структуру оксида BSCF приводит к увеличению стабильности кислородных потоков. Было продемонстрировано, что кислородные потоки через МТ BSCFM5 мембраны стабильны в течение 180 часов при $T=800^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_2}=0.21$ атм на воздухе, а также в течение 150 циклов нагрев–охлаждение (45 часов), что свидетельствует о высокой стабильности к термошоку МТ BSCFM5 мембран.

6 Исследования оксидов на основе BSCFMx в качестве потенциальных катодных материалов

Согласно литературным данным, нестехиометрический оксид состава BSCF является перспективным катодным материалом для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [48]. Однако, фазовая нестабильность данного при $T < 850^\circ\text{C}$ ставит под сомнение возможность использовать его в данной области [50–51]. Как было продемонстрировано в главе 3, допирование нестехиометрического оксида BSCF высокозарядными катионами Mo^{6+} подавляет фазовый переход «кубический– гексагональный перовскит». А рекордные кислородные потоки (см. главу 5) свидетельствуют о высоких скоростях кислородного обмена, что необходимо для низкой поляризуемости катода. Таким образом, представляет интерес исследование электропроводности полученных материалов на основе BSCFMx для оценки возможности их использования в качестве катодных материалов для ТОТЭ.

На рисунке 92 представлены микрофотографии СЭМ образцов BSCFMx, использованных для измерений электропроводности. Согласно полученным микрофотографиям, поверхность оксидов BSCFMx имеет характерную блочную структуру с размером зерен в диапазоне 50–150 мкм (см. рисунки 92а, 92б и 92в), при этом в объеме образцов BSCFMx (см. рисунки 92г, 92д и 92е) наблюдаются закрытые микропоры размером 20–60 мкм.

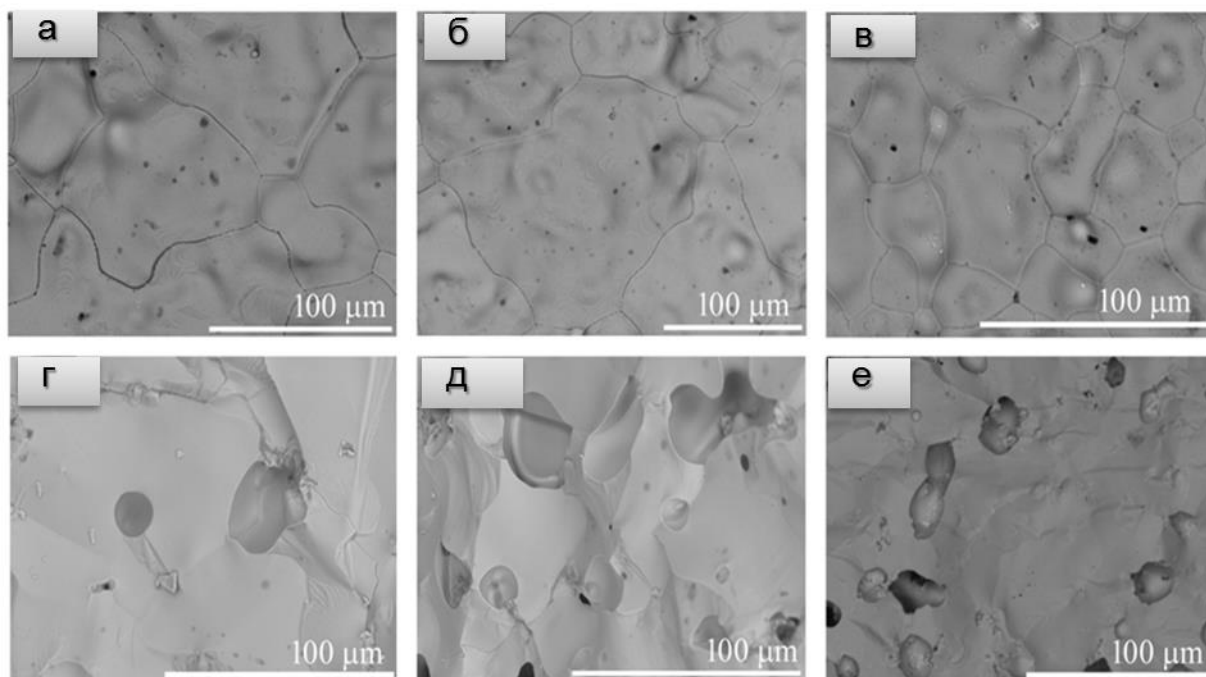


Рисунок 92 – Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии спеченных образцов BSCFM_x ($x=0$ (а, г); $x=0.05$ (б, д); $x=0.1$ (в, е)); (а, б, в) поверхность, (г, д, е) в разрезе

Изучение электропроводности нестехиометрических перовскитов состава BSCFM_x ($0 \leq x \leq 0.15$) показало, что все исследуемые материалы демонстрируют полупроводниковое поведение при $T < 600^\circ\text{C}$, при этом проводимость всех образцов увеличивается с температурой до максимума $\sim 600^\circ\text{C}$, а с дальнейшим повышением температуры уменьшается (см. рисунок 93).

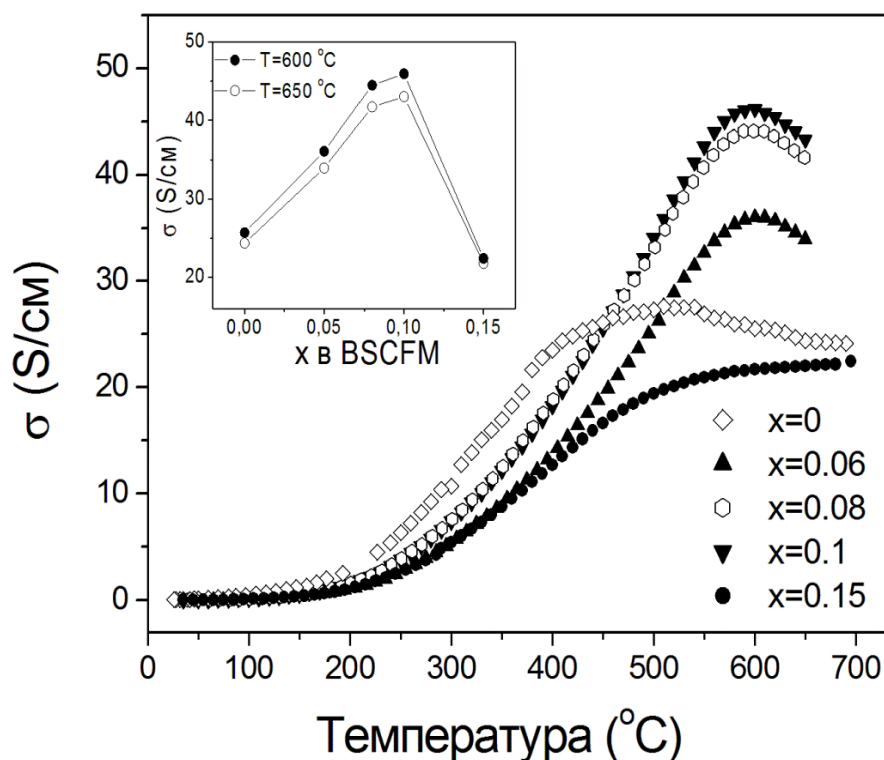


Рисунок 93 – Температурная зависимость электропроводности оксидов BSCFM x на воздухе; на вставке показана зависимость электропроводности от концентрации катионов молибдена в оксиде BSCF

Подобное поведение наблюдалось для ряда перовскитоподобных соединений, описанных в работах [56, 107], и связано с изменением кислородной стехиометрии оксидов при нагревании. При $T \geq 400^{\circ}\text{C}$ происходит снижение степени окисления катионов Fe/Co и, следовательно, типа носителей заряда и их концентрации. Значения проводимости для оксидов BSCFM x ($0.06 \leq x \leq 0.1$), измеренные в диапазоне $450\text{--}700^{\circ}\text{C}$, превышают значение проводимости для недопированного оксида BSCF (вставка на рисунке 93). Как правило, замещение катионов кобальта катионами с более высокой степенью окисления в структуре перовскита приводит к увеличению содержания кислорода из-за компенсации возникающего избыточного положительного заряда. Это, в свою очередь, приводит к снижению значения электронной проводимости, поскольку происходит уменьшение концентрации кислородных вакансий и электронных дырок [56]. Однако данное утверждение противоречит полученным результатам; увеличение проводимости при допировании в данном случае может быть связано с наноструктурированием и образованием композита из когерентно сочлененных доменов, которое реализуется для перовскитов на основе BSCFM x ($0.06 \leq x \leq 0.1$). Например, в

работе [21] авторы предполагают, что подобные композитные материалы могут интегрировать свойства отдельных областей нестехиометрического перовскита НП и двойного перовскита ДП и, таким образом, обеспечивать большую проводимость системы. Энергии активации электропроводности BSCFM_x образцов, рассчитанные из аррениусовских зависимостей $\sigma(T)$ в диапазоне $T=30\text{--}400^\circ\text{C}$ (см. рисунок 94), приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Энергии активации общей проводимости образцов состава BSCFM_x

Состав, x в BSCFM _x	E _a (эВ)
	30–400°C
0	0.30
0.06	0.38
0.08	0.38
0.1	0.37
0.15	0.37

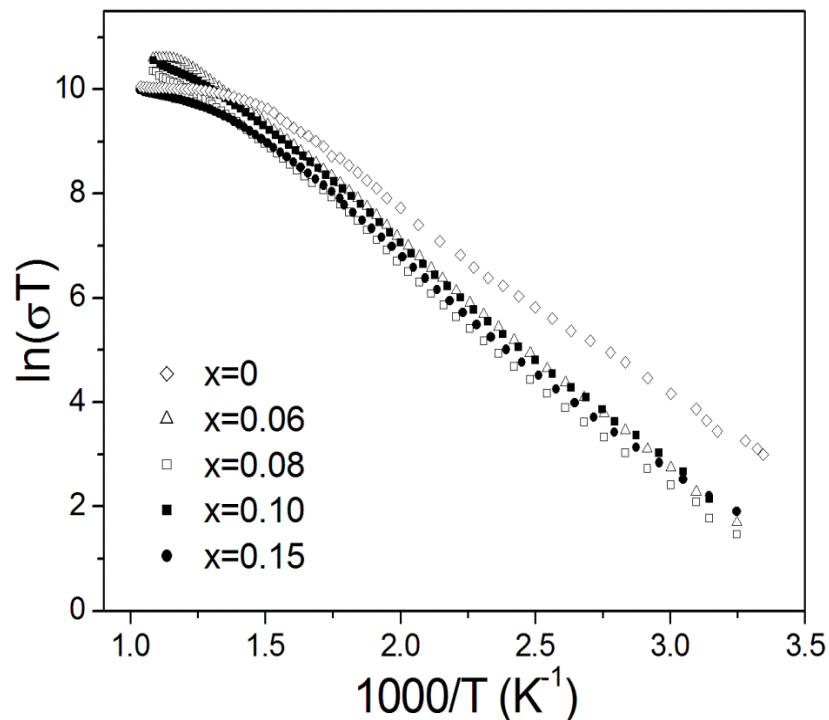


Рисунок 94 – Аррениусовские зависимости электропроводности образцов состава BSCFM_x

Полученные значения энергии активации согласуются с данными, представленными в работах [56, 107], согласно которым энергия активации проводимости

в области низких температур связана с термически активированной подвижностью малых поляронов.

Известно, что химическое взаимодействие между электролитом и электродными материалами может приводить к образованию вторичных фаз с низкой проводимостью или изолирующих слоев на границе раздела. Это, в свою очередь, вызывает увеличение омического сопротивления электрода и частичную блокировку переноса ионов кислорода. Поэтому одним из основных требований, предъявляемых к катодным материалам ТОТЭ, является химическая совместимость с электролитом.

Химическую совместимость оксида BSCFM10 и наноразмерного (ОКР~5 нм) электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (CGO) исследовали с помощью *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции. Исследуемые материалы смешивали в весовом соотношении 1:1 в агатовой ступке, затем прессовали в диски и помещали в высокотемпературную камеру НТК-16. Измерения проводились на воздухе в температурном диапазоне $T = 30\text{--}900^\circ\text{C}$ с временем выдержки 30 мин. Согласно полученным данным (см. рисунок 95), следы примесных фаз в образцах не наблюдались, что указывает на то, что катодный материал BSCFM10 химически совместим с электролитом CGO при $T \leq 900^\circ\text{C}$. Согласно представленным данным, с ростом температуры наблюдается уменьшение полуширин рефлексов, характеризующих фазу CGO, причем размер ОКР увеличивается от 5 до 40 нм. Для изучения долговременной стабильности порошковой смеси BSCFM10–CGO проводили *ex situ* дифракционные исследования. Образцы в виде дисков выдерживали на воздухе при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 240 часов (см. рисунок 96 и таблицу 11). Согласно полученным результатам, взаимодействие между катодным материалом и материалом электролита не наблюдали в течение исследуемого периода времени.

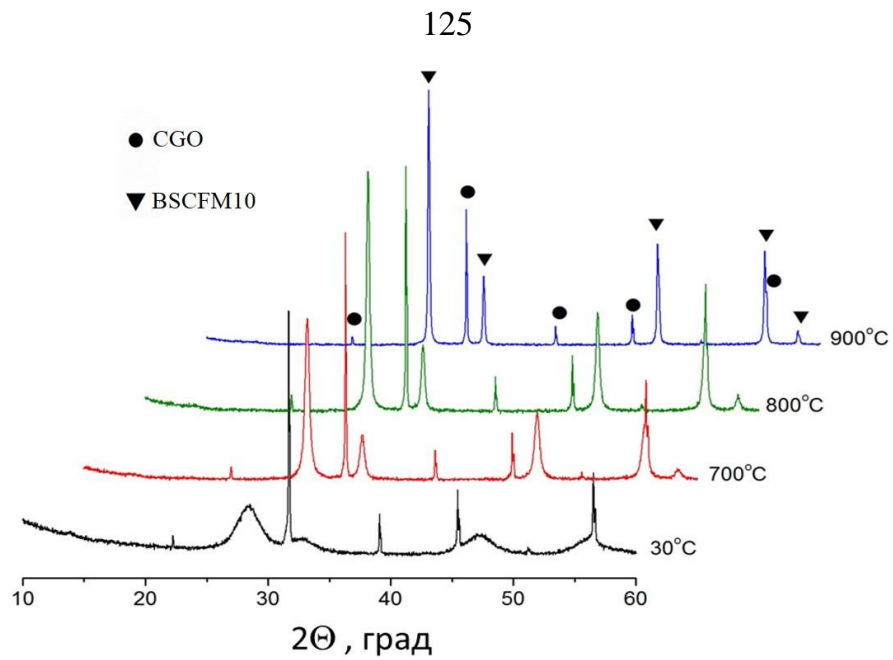


Рисунок 95 – *In situ* высокотемпературная рентгеновская дифракция: дифрактограммы дисковых мембран BSCFM10 ($x=0.1$) и CGO, смешанных в весовом соотношении 1:1

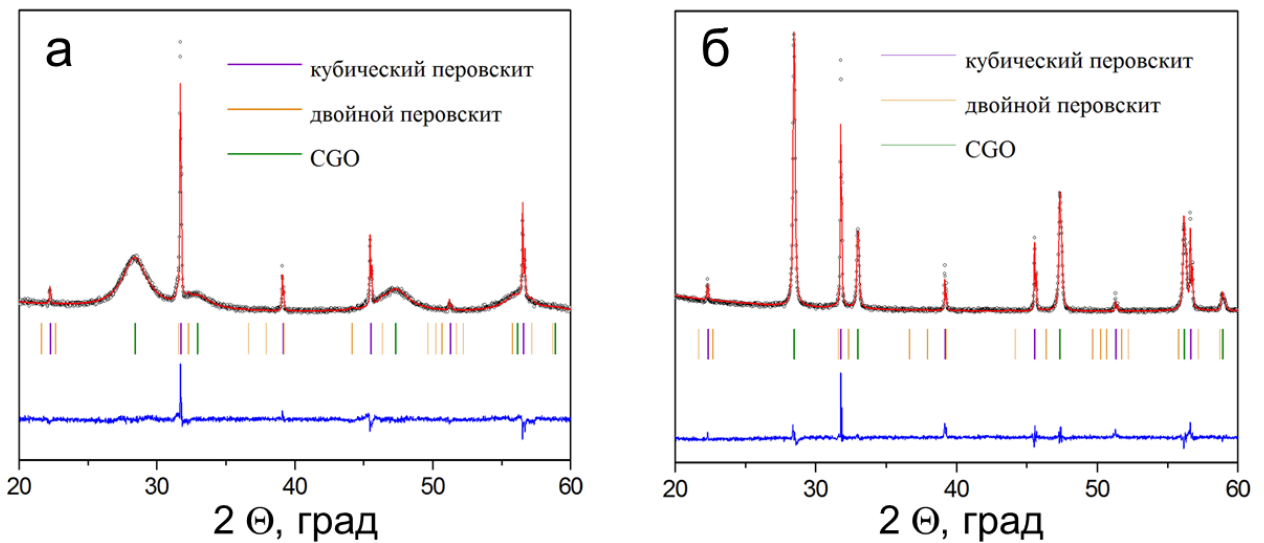


Рисунок 96 – Дифрактограммы исходной смеси BSCFM10 и CGO (а) до и (б) после воздействия на воздухе при $T=800^\circ\text{C}$ в течение 240 часов

Таблица 11 – Параметры элементарной ячейки, рассчитанные с помощью уточнения методом Ритвельда

Образец	Параметры элементарной ячейки		Уточненные параметры	
	ПГС	a, b, c (Å)		
CGO–BSCFM10 до эксперимента на воздухе	CP $Pm\bar{3}m$	3.979 (1)	R _{exp} (%)	2.18
	CGO $Fm\bar{3}m$	5.427 (1)	R _{wр} (%)	3.32
	DP $I4/m$	a=5.534 (1), c=7.997 (1)	χ^2	1.40
CGO–BSCFM10 после выдержки на воздухе (T=800°C, 240 ч)	CP $Pm\bar{3}m$	3.978 (1)	R _{exp} (%)	2.62
	CGO $Fm\bar{3}m$	5.426 (1)	R _{wр} (%)	5.58
	DP $I4/m$	a=5.536 (1), c=7.999 (1)	χ^2	2.13

Заключение к 6 главе

Согласно данным по электропроводности перовскитов состава BSCFM_x, допирование оксида BSCF высоко-зарядными катионами молибдена приводит к увеличению значения общей проводимости, что может быть связано с микроструктурными особенностями полученных BSCFM_x материалов. В работе с помощью *in situ* и *ex situ* рентгеновской дифракции было продемонстрировано, что материалы на основе нестехиометрического перовскита BSCFM10 обладают хорошей химической совместимостью с электролитом на основе материала CGO, используемым в среднетемпературных ТОТЭ.

Заключение

В диссертационной работе были проведены исследования по изучению влияния высоко-зарядных катионов W^{6+}/Mo^{6+} на структурные и транспортные свойства нестехиометрических оксидов SCF и BSCF, соответственно.

Согласно представленным данным, введение высоко-зарядных катионов W^{6+}/Mo^{6+} в структуру SCF и BSCF оксидов, соответственно, приводит к фазовому расслоению (при $x \geq 0.03$ для SCFW $_x$ и при $x \geq 0.05$ для BSCFM $_x$) и эндотаксиальному росту наноразмерных упорядоченных доменов двойных перовскитов Sr_2CoWO_6 и $(Ba/Sr)CoMoO_6$ для SCFW $_x$ и BSCFM $_x$, соответственно, распределенных в матрице нестехиометрического перовскита. Образование специфической микроструктуры, состоящей из композиционно и структурно различных доменов, связанных с фазами нестехиометрического перовскита (НП) и двойного перовскита (ДП), открывает возможности снижения рабочей температуры как мембранных материалов, так и электродных материалов для ТОТЭ.

Как известно, SCF оксид является структурно нестабильным в среде с низким парциальным давлением кислорода и $T \sim 700^\circ C$ из-за упорядочения кислородных вакансий с образованием структуры браунмиллерита. Согласно работам [23–24], фазовый переход «перовскит–браунмиллерит» (П–БМ) является сегнетоэластическим. С помощью рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии продемонстрировано, что создание композиционного и зарядового беспорядка в структуре сегнетоэластика SCF, путем допирования высоко-зарядными катионами W^{6+} приводит к размытию П–БМ фазового перехода, т.е. его локализации в отдельных микроскопических областях кристалла с образованием наноразмерных браунмиллеритных доменов. Это, в свою очередь, сопровождается снижением ромбических искажений и формированием псевдокубической фазы с параметрами: $a/\sqrt{2}=b/4=c/\sqrt{2}$.

В работе с помощью *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции была продемонстрирована стабильность структуры SCFW $_x$ и BSCFM $_x$ оксидов в широком диапазоне парциальных давлений кислорода: от 10^{-4} атм (вакуум) до 0.21 атм (воздух) в температурной области 30–1000 $^\circ C$. Согласно полученным данным, нанодоменная структура нестехиометрических SCFW $_x$ ($x=0.05, 0.1$) оксидов стабильна как минимум до $T=600^\circ C$ при низком парциальном давлении кислорода. Дальнейшее увеличение температуры приводит к образованию высокотемпературной кубической фазы.

Как известно, BSCF оксид является нестабильным в атмосфере с повышенным содержанием кислорода и $T \leq 850^\circ\text{C}$, поскольку в данных условиях для него характерно образование гексагональных фаз. С помощью *ex situ* рентгеновской дифракции было показано, что введение катионов Mo^{6+} в структуру BSCF приводит к подавлению фазового перехода «кубический – гексагональный перовскит» и повышению фазовой стабильности в окислительных условиях.

В работе была изучена селективная кислородная проницаемость дисковых мембран состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.02}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.2, 0.03, 0.05, 0.1$). Введение катионов вольфрама в структуру SCF позволило расширить область измерений ($T \leq 700^\circ\text{C}$ и низких парциальных давлениях кислорода $p_{\text{O}_2} \leq 0.01$ атм) за счет подавления фазового перехода «перовскит–браунмиллерит» и увеличения механической стабильности SCFW $_x$ мембран в рабочей области. Кинетический анализ зависимости кислородных потоков от парциальных давлений кислорода, температуры и толщины мембраны показал, что процесс кислородного транспорта контролируется как объемной диффузией, так и реакциями поверхностного обмена, вклад которых увеличивается с уменьшением температуры. Вывод о смешанном контроле подтверждается увеличением потоков кислорода в 1.3–1.7 при $T \leq 800^\circ\text{C}$ в результате нанесения Ag катализатора на поверхность с проницаемой стороны мембраны и зависимостью кислородных потоков от толщины мембраны при $T > 800^\circ\text{C}$.

С помощью метода фазовой инверсии были получены микротрубчатые мембраны (МТ) на основе BSCFM $_x$ ($x=0, 0.05$). Согласно проведенным исследованиям, МТ мембрана состава BSCFM5 обладает рекордными кислородными потоками в сравнении с литературными данными ($J_{\text{O}_2} \sim 9.8$ мл·см⁻²·мин⁻¹ при $T=900^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_{2.1}} = 0.21$ атм). Также, было показано, что BSCFM5 МТ мембраны демонстрируют высокую стабильность кислородных потоков на воздухе и в режиме термоциклирования.

Для определения механизма кислородной проницаемости МТ мембран и нахождения кинетических параметров процесса, в данной работе была разработана полуэмпирическая математическая модель, учитывающая геометрические особенности микротрубчатых мембран. Показано, что парциальное давление кислорода $p_{\text{O}_{2.2}}$ на выходе из реактора и энергия активации кислородных потоков зависят от длины МТ мембраны. С помощью компьютерного моделирования была определена эффективная E_a кислородного транспорта. Результаты сравнения с независимыми литературными

данными позволяют утверждать, что кислородный транспорт в МТ мембранах на основе BSCF и BSCFM5 оксидов контролируется обменными реакциями на поверхности.

Как известно, структура оксидов SCF и BSCF является нестабильной в атмосфере CO₂, что приводит к падению кислородных потоков. Исследования стабильности кислородных потоков дисковых и МТ мембран в атмосфере CO₂ показали, что образование композиционного материала «двойной перовскит/нестехиометрический перовскит» при введении катионов W⁶⁺/Mo⁶⁺ в структуру оксидов SCF и BSCF, соответственно, приводит к увеличению стабильности новых мембранных материалов в атмосфере CO₂ и стабилизации кислородных потоков.

В работе BSCFM_x оксиды были рассмотрены в качестве возможных катодных материалов для ТОТЭ. Согласно данным по электропроводности BSCFM_x, допирование оксида BSCF высоко-зарядными катионами молибдена приводит к увеличению значения общей проводимости. С помощью *in situ* и *ex situ* рентгеновской дифракции было продемонстрировано, что материалы на основе нестехиометрического перовскита BSCFM₁₀ обладают хорошей химической совместимостью с электролитом на основе материала CGO, широко используемым в среднетемпературных ТОТЭ.

Таким образом, разработанные оксиды на основе нестехиометрических SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-δ} (0.02 ≤ x ≤ 0.2) (SCFW_x) и Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.15) (BSCFM_x) перовскитов являются перспективными мембранными материалами для создания кислород-проницаемых мембран, используемых в процессах сепарации кислорода и окисления углеводородов, а также катодов для твердооксидных топливных элементов.

Выводы

1. Получены новые материалы на основе $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) перовскитов путем частичного замещения ионов кобальта на катионы Mo/W (VI); для образцов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SCFW_x, $x=0.05$) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFM_x, $x=0.05, 0.15$); исследованы фазовый состав и кристаллическая структура полученных соединений. Показано, что при $x \geq 0.03$ для SCFW_x и при $x \geq 0.05$ для BSCFM_x происходит образование второй фазы со структурой двойного перовскита.

2. С помощью рентгеновской дифракции и микроскопии высокого разрешения исследована микроструктура SCFW_x и BSCFM_x оксидов. Показано, что замещение кобальта в структуре SCF и BSCF оксидов высоко-зарядными катионами $\text{W}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$ приводит эндотаксиальному росту доменов упорядоченных двойных перовскитов Sr_2CoWO_6 и $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{CoMoO}_6$ для SCFW_x и BSCFM_x, соответственно, распределенных в матрице нестехиометрического перовскита.

3. С помощью методов рентгеновской дифракции и Мессбауэровской спектроскопии показано, что введение высоко-зарядных сегнетоактивных катионов W^{6+} в структуру SCF оксида приводит к размытию сегнетоэластичного фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» за счет образования микродоменной структуры.

4. С помощью *ex situ* рентгеновской дифракции показано, что допирование BSCF молибденом приводит к подавлению фазового перехода «кубический - гексагональный перовскит»; кубическая структура $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.02, 0.05, 0.06, 0.08, 0.09, 0.1, 0.15$) материалов стабильна в окислительных условиях ($p\text{O}_2=1$ атм, $T = 700^\circ\text{C}$).

5. С помощью метода квазиравновесного выделения кислорода получена фазовая « $3-\delta$ - $\lg p\text{O}_2$ - T » диаграмма оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$.

6. Получены зависимости кислородных потоков от температуры, парциального давления кислорода и толщины дисковых мембран состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$. На основании кинетического анализа экспериментальных данных определены лимитирующие стадии процесса кислородного транспорта SCFW_x дисковых мембран в разных температурных областях: при $T > 800^\circ\text{C}$ зависимость кислородных потоков от толщины мембраны свидетельствуют, что кислородные потоки контролируются

объемной диффузией оксид ионов. При $T \leq 800^\circ\text{C}$ нанесение серебра на поверхность мембраны со стороны низкого парциального давления кислорода приводит к увеличению кислородных потоков, что свидетельствует о контроле кислородной проницаемости процессами десорбции.

7. Получены зависимости кислородных потоков от температуры, парциального давления кислорода и длины МТ мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05$). Согласно данным по кислородной проницаемости МТ мембран, оксид BSCFM5 демонстрирует рекордные кислородные потоки $J_{\text{O}_2} \sim 9.8 \text{ мл см}^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

8. Для анализа кислородных потоков в МТ мембранах была разработана полуэмпирическая математическая модель, учитывающая особенности микротрубчатых мембран: рост парциального давления кислорода внутри МТ мембраны вдоль ее длины. На основании кинетического анализа экспериментальных данных с помощью компьютерного моделирования определена энергия активации процесса кислородного транспорта оксидов BSCF и BSCFM5.

9. Показано, что допирование перовскитов SCF и BSCF высоко-зарядными катионами $\text{W}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$ приводит:

- к увеличению стабильности кислородных потоков в атмосфере, содержащей CO_2 ;
- к высокой стабильности МТ мембран на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в режиме термоциклирования;
- к увеличению электропроводности BSCFM x материалов.

10. Показано, что материалы на основе нестехиометрического перовскита BSCFM10 обладают химической совместимостью с электролитом на основе материала CGO, широко используемым в среднетемпературных ТОТЭ.

Список сокращений и используемых обозначений

$pO_{2.1}$ – парциальное давление кислорода с питающей стороны мембраны (атм);

$pO_{2.2}$ – парциальное давление кислорода с проницаемой стороны мембраны (атм);

J_{O_2} – мольная скорость кислородного потока (моль/с·см²);

$J_{O_2(Ag-perm)}$ – мольная скорость кислородного потока при модификации поверхности мембраны со стороны $pO_{2.2}$ (моль/с·см²);

$J_{O_2(Ag-feed)}$ – мольная скорость кислородного потока при модификации поверхности мембраны со стороны $pO_{2.1}$ (моль/с·см²);

$J_{O_2(Ag-nomod)}$ – мольная скорость кислородного потока немодифицированной поверхности мембраны (моль/с·см²);

F_{O_2} – объемная скорость кислородного потока (мл/мин);

C_{O_2} – измеряемая концентрация кислорода на выходе из реактора (моль·мл⁻¹);

C_{N_2} – измеряемая концентрация азота на выходе из реактора (моль·мл⁻¹);

F_{He} – скорость потока гелия (мл/мин);

F_f – скорость газового потока смеси O₂/N₂ (мл/ мин);

F_{He/CO_2} – скорость газового потока смеси He/CO₂ (мл/мин);

S – геометрическая площадь поверхности мембраны (см²);

$\acute{\epsilon}$ – (коэффициент усиления) – коэффициент кислородного потока компонента i через модифицированную мембрану, деленный на поток того же компонента через немодифицированную мембрану.

Список литературы

1. Goodenough J. B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites // *Reports on Progress in Physics*. – 2004. – V. 67. – P. 1915-1993.
2. Смоликов Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. Особенности строения высокотемпературных сверхпроводников // *Журн. неорг. хим.* – 1989. – Т. 34. № 10. – С. 2451-2468.
3. Yang J.B., Kim J., Woo Y.S., Kim C.S., Lee B.W. Magnetoresistance in double perovskites $Ba_{2-x}La_xFeMoO_6$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 310. – P. 664-665.
4. Burns G., Dacol F. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ // *Solid State Commun.* – 1983. – V. 48. – P. 853-856.
5. Kharton V.V., Patrakeeve M.V., Waerenborgh J.C., Sobyenin V.A., Veniaminov S.A., Yaremchenko A.A., Gaczynski P., Belyaev V.D., Semin G.L., Frade J.R. Methane oxidation over perovskite-related ferrites: Effects of oxygen nonstoichiometry // *Solid State Sciences*. – 2005. – V. 7. – P. 1344-1352.
6. Sharma S., Tomar M., Kumar A., Puri N. K., Gupta V. Photovoltaic effect in $BiFeO_3/BaTiO_3$ multilayer structure fabricated by chemical solution deposition technique // *Journal of Physics and Chemistry*. – 2016. – V. 93. – P. 63-67.
7. Zhang J., Gao X., Deng Y., Zha Y., Yuan C. Comparison of life cycle environmental impacts of different perovskite solar cell systems // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2017. – V. 166. – P. 9-17.
8. Vassilakopoulou A., Papadatos D., Koutselas I. Light emitting diodes based on blends of quasi-2D lead halide perovskites stabilized within mesoporous silica matrix // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – V. 249. – P. 165-175.
9. Bouwmeester H.J.M., Burggraf A.J. Dense ceramic membranes for oxygen separation // In: Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M. (Eds.), *The CRC Handbook of Solid State Electrochem.* CRC Press. – 1997. – P. 481-553.
10. Tang M., Xu L., Fan M. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: a review // *Applied Energy*. – 2015. – V. 151. – P. 143–156.

11. Teraoka Y., Zhang H., Furukawa S., Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides // *Chem. Lett.* – 1985. – V.14. – P. 1743-1749.
12. Shao Z., Yang W., Cong Y., Dong H., Tong J., Xiong G. Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane // *J. Membrane Sci.* – 2000. – V. 172. – P. 177-188.
13. Ismagilov Z. R., Kriventsov V.V., Kochubey D.I, Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu., Nemudry A.P. EXAFS study of Nb doped $\text{Sr}(\text{Co}/\text{Fe})\text{O}_{3-x}$ perovskites // *Physica Scripta.* – 2005. – V. 115. – P.740-743.
14. Zhogin I.L., Nemudry A.P., Glyanenko P.V., Kamenetsky Yu.M., Bouwmeester H.J.M., Ismagilov Z.R. Oxygen diffusion in nanostructured perovskites // *Catal. Today.* – 2006. – V. 118. – P.151-157.
15. Savinskaya O.A., Nemudry A.P., Lyakhov N.Z. Synthesis and properties of $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-z}$ (M = Mo, W) perovskites // *Inorg. Mater.* – 2007. – V. 43. – P. 1350-1360.
16. Kharton V.V., Waerenborgh J.C., Kovalevsky A.V., Mather G.C., Viskup A.P., Patrakeev M.V., Gaczyński P., Yaremchenko A.A., Samakhval V.V. Redox behavior and transport properties of $\text{La}_{0.5-2x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.5+x}\text{FeO}_{3-d}$ and $\text{La}_{0.5-2y}\text{Sr}_{0.5+2y}\text{Fe}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-d}$ perovskites *Solid State Sci.* – 2007. – V. 9. – P. 32-42.
17. Savinskaya O.A., Nemudry A.P. Oxygen permeability and structural features of $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ membranes // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 459. – P. 45-51.
18. Popov M.P., Starkov I.A., Bychkov S.F., Nemudry A.P. Improvement of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 469. – P. 88-94.
19. Popov M.P., Bychkov S.F., Nemudry A.P. Oxygen permeability of hollow fiber $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{W}_{0.02}\text{O}_{3-\text{delta}}$ membranes // *Dokl. Phys.Chem.* – 2015. – V. 465. – P. 263-266.
20. Bragina O.A., Nemudry A.P. Influence of Mo-doping on structure and oxygen permeation properties of $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes for oxygen separation // *J. Membrane Sci.* – 2017. – V. 539. – P. 313-319.
21. Demont A., Sayers R., Tsiamsouri M. A., Romani S., Chater P. A., Niu H., Martí-Gastaldo C., Xu Z., Deng Z., Bréard Y., Thomas M.F., Claridge J. B., Rosseinsky M.J. Single sublattice endotaxial phase separation driven by charge frustration in a complex oxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 10114-10123.

- 22 Shin F., Xu W., Zanella M., Dawson K., Savvin S.N., Claridge J.B., Rosseinsky M.J. Self-assembled dynamic perovskite composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Nature Energy*. – 2017. – V. 2. – P. 1624-1631.
23. Belenkaya I. V., Matvienko A. A., Nemudry A. P. Phase transitions and microstructure of ferroelastic MIEC oxide $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ doped with highly charged Nb/Ta(V) cations // *J. Mater. Chem. A* 3. – 2015. – V. 46. – P. 23240-23251.
24. Belenkaya I., Matvienko A., Nemudry A. Ferroelasticity of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-related oxide with mixed ion- electron conductivity // *J. Appl. Crystallogr.* – 2015. – V. 48. – P. 179-188.
25. Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J. The emergence of perovskite solar cells // *Nature Photonics*. – 2014. – V. 8. – P. 506-514.
26. Goodenough J. B., Zhou J. S. Localized to Itinerant Electronic Transitions in Transition-Metal Oxides with the Perovskite Structure // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10. – P. 2980-2993.
27. Kovalenko M.V., Protesescu L., Bodnarchuk M.I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals // *Science*. – 2017. – V. 358. – Iss. 6364. – P. 2980-2993.
28. Nakhmanson S. M., Naumov I. Goldstone-like States in a Layered Perovskite with Frustrated Polarization: A First-Principles Investigation of $\text{PbSr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 104. – P. 97601.
29. Kobayashi K. I., Kimura T., Sawada H., Terakura K., Tokura Y. Room - temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure // *Nature*. – 1998. – V. 395. – P. 677-680.
30. Seymour I. D., Chroneos A., Kilner J. A., Grimes R. W. Defect processes in orthorhombic $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ double perovskites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 15305-15310.
31. Witczak-Krempa W., Chen G., Kim Y. B., Balents L. Correlated quantum phenomena in the strong spin - orbit regime // *Ann. Rev. Condensed Matter. Phys.* – 2014. – V. 5. – P. 57-82.
32. Seymour I. D., Chroneos A., Kilner J. A., Grimes R. W. Defect processes in orthorhombic $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ double perovskites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 15305-15310.

33. Chang X. F., Zhang C., He Y. J., Dong X. L., Jin W. Q., Xu N. P. A comparative study of the performance of symmetric and asymmetric mixed - conducting membranes // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2009. – V. 17. – P. 562-70.
34. Kruidhof H., Boumeester H. J. M., van Doorn R. H. E., Burggraaf A. J. Influence of order - disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite - type oxides // *Solid State Ionics.* – 1993. – V. 63. – P. 816-822.
35. Qiu L., Lee T. H., Liu L. M., Yang Y. L., Jacobson A. J. Oxygen permeation studies of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics.* – 1995. – V. 76. – P. 321-329.
36. Zeng Q., Zuo Y., Fan C., Chen C. CO_2 -tolerant oxygen separation membranes targeting CO_2 capture application // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V. 335. – P. 140-144.
37. Dong X., Liu Z., He Y., Jin W., Xu N. SrAl_2O_4 -improved $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ mixed-conducting membrane for effective production of hydrogen from methane // *J. Membrane Sci.* – 2009. – V. 331. – P. 109-116.
38. Chen W., Zuo Y. B., Chen C. S., Winnubst A. J. A. Effect of Zr^{4+} doping on the oxygen stoichiometry and phase stability of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen separation membrane // *Solid State Ionics.* – 2010. – V. 181. – P. 971-975.
39. Chen W., Chen C., Winnubst L. Ta - doped $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes: Phase stability and oxygen permeation in CO_2 atmosphere // *Solid State Ionics.* – 2011. – V. 196. – P. 30-33.
40. Zhang G., Liu Z., Zhu N., Jiang W., Dong X., Jin W. A novel Nb_2O_5 -doped $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxide with high permeability and stability for oxygen separation // *J. Membrane Sci.* – 2012. – V. 405-406. – P. 300-309.
41. Li J., Zeng Q., Liu T., Chen C. Oxygen permeability and CO_2 - tolerance of $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fiber membrane // *Separation and Purification Technology.* – 2011. – V. 77. – P. 76-79.
42. Kharton V. V., Kovalevsky A. V., Viskup A. P., Shaula A. L., Figueiredo F. M., Naumovich E. N., Marques F. M. B. Oxygen transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-d}$ -based composite membranes // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 160. – P. 247-258.
43. Yaremchenko A. A., Tsipis E. V., Kovalevsky A.V., Waerenborgh J.C., Kharton V.V. Stability, oxygen permeability and chemical expansion of $\text{Sr}(\text{Fe,Al})\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Sr}(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ -based membranes // *Solid State Ionics.* – 2011. – V. 192. – P. 259-268.

44. Lu H., Kim J. P., Son S. H., Park J. H. Novel $\text{SrCo}_{1-2x}(\text{Fe},\text{Nb})_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05, 0.10$) oxides targeting CO_2 capture and O_2 enrichment: Structural stability and oxygen sorption properties // *Materials Letters*. – 2011. – V. 65. – P. 2858-2860.
45. Savinskaya O., Nemudry A. Oxygen transport properties of nanostructured $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+3/2x}$ ($0 < x < 0.1$) perovskite // *J. Solid State Electrochem.* – 2011. – V. 15. – P. 269-275.
46. Боков А.А. Закономерности влияния беспорядка в кристаллической структуре на сегнетоэлектрические фазовые переходы // *ЖЭТФ*. – 1997. – Т. 111. – С. 1817-1832.
47. Belenkaya I.V., Matvienko A.A., Nemudry A.P. Domain structure of ferroelastic $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ with mixed ion-electron conductivity // *Doklady Physical Chemistry*. – 2014. – V. 458. – P. 138-141.
48. Shao Z.P., Haile S.M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells // *Nature*. – 2004. – V. 431. – P. 170-173.
49. Kim-Lohsoontorn P., Brett D.J.L., Laosiripojana N., Kim Y.M., Bae J.M. Performance of solid oxide electrolysis cells based on composite $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ – yttria stabilized zirconia and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen electrodes // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – P. 3958-3966.
50. Švarcová S., Wiik K., Tolchard J., Bouwmeester H. J.M., Grande T. Structural instability of cubic perovskite $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 178. – P. 1787-1791.
51. Efimov K., Xu Q., Feldhoff A. Transmission Electron Microscopy Study of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Decomposition at Intermediate Temperatures // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 5866-5875.
52. Yaremchenko A. A., Patrakeev M. V., Naumovich E. N., Khalyavin D. D. $p(\text{O}_2)$ - T stability domain of cubic perovskite $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 20. – P. 4442-4454.
53. Sunarso J., Hashim S. S. Zhu N., Zhou W. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2017. – V. 61. – P. 57-77.
54. Ge L., Zhou W., Ran R., Liu S., Shao Z., Jin W., Xu N. Properties and performance of A-site deficient $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for oxygen permeating membrane // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – V. 306. – P. 318-328.

55. Arnold M., Wang H., Feldhoff A. Influence of CO₂ on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-δ} membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – V. 293. – P. 44-52.
56. Fang S.M., Yoo C.Y., Bouwmeester H.J.M. Performance and stability of niobium – substituted Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 195. – P. 1-6.
57. Luo H., Tian B., Wei Y., Wang H. Oxygen Permeability and Structural Stability of a Novel Tantalum-Doped Perovskite BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Ta_{0.1}O_{3-δ} // *AI.Ch.E.* – 2010. – V. 56. – P. 604-610.
58. Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J.M. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – V. 320. – P. 13-41
59. Kim S., Wang S., Chen X., Yang Y.L., Wu N., Ignatiev A., Jacobson A.J, Abeles B. Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductors: application to La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Ga_{0.2}O_{3-δ} // *Journal of Electrochemical Society*. – 2000. – V. 147. – P. 2398-2406.
60. Maier J. Mass transport in the presence of internal defect reaction – concept of conservative ensembles: 1 Chemical diffusion in pure compounds // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – V. 76. – P. 1212-1217.
61. Bouwmeester H.J.M., Kmidhof H., Burggraaf A.J. Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 72. – P. 185-194.
62. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов / Кофстад П. – Москва: МИР, – 1969. – 392 с.
63. Maier J. Interaction of oxygen with oxides: How to interpret measured effective rate constants // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – P. 575-58.
63. Sunarso J., Hashim S.S., Zhu N., Zhou W. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2017. – V. 61. – P. 57-77.
65. Li S., Tang Z., Zhou F., Li W., Yuan X. Separation of Primary Alcohols and Saturated Alkanes from Fisher–Tropsch Synthesis Products // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – V. 22. – P. 980-983.
66. Zeng Q., Zuo Y., Fan C., Chen C. CO₂-tolerant oxygen separation membranes targeting CO₂ capture application // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – V. 335. – P. 140-144.

67. Starkov I. A., Bychkov S. F., Matvienko S. A., Nemudry A. P. Oxygen release technique as a method for the determination of « $3-\delta-pO_2-T$ » diagrams for MIEC oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 5527-5535.
68. Shao Z., Xiong G., Tong J., Dong H., Yang W. Ba effect in doped $Sr(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$ on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes // – 2001. – V. 25. – P. 419-429.
69. Zhang X., Motuzas J., Liu S., Diniz da Costa J. C. Zinc-doped BSCF perovskite membranes for oxygen separation // *Separation and Purification Technology.* – 2017. – V. 189. – P. 399-404.
70. Ravkina O., Klande T., Feldhoff A. Investigation of Zr-doped BSCF perovskite membrane for oxygen separation in the intermediate temperature range // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2013. – V. 201. – P. 101-106.
71. Haworth P., Smart S., Glasscock J., Diniz da Costa J.C. Yttrium doped BSCF membranes for oxygen separation // *Separation and Purification Technology.* – 2011. – V. 81. – P. 88-93.
72. Kovalevsky A.V., Kharton V.V., Maxim F., Shaula A.L., Frade J.R. Processing and characterization of $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$ -supported $Sr_{1-x}Fe(Al)O_3-SrAl_2O_4$ composite membranes // *J. Membrane Sci.* – 2006. – V. 278. – P. 162-172.
73. Hong W.K., Choi G.M. Oxygen permeation of BSCF membrane with varying thickness and surface coating // *Journal of Membrane Science.* – 2010. – V. 346. – P. 353-360.
74. Liu S., Gavalas G. R. Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes // *J. Membrane Sci.* – 2005. – V. 246. – P. 103-108.
75. Tan X., Liu N., Meng B., Liu S. Morphology control of the perovskite hollow fibre membranes for oxygen separation using different bore fluids // *Journal of Membrane Science.* – 2011. – V. 378. – P. 308-318.
76. Han D., Tan X., Yan Z., Li Q., Liu S. New morphological $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ a hollow fibre membranes with high oxygen permeation fluxes // *Ceramics International.* – 2013. – V. 39. – P. 431-437.
77. Wang Z., Kathiraser Y., Soh T., Kawi S. Ultra-high oxygen permeable $BaBiCoNb$ hollow fiber membranes and their stability under pure CH_4 atmosphere // *J. Membrane Sci.* – 2014. – V. 465. – P.151-158.

78. Leo A., Motuzas J., Yacou C., Liu S., Serra J. M., Navarrete L., Drennan J., Julbe A., Diniz da Costa J. C. Copper oxide - perovskite mixed matrix membranes delivering very high oxygen fluxes // *J. Membrane Sci.* – 2017. – V. 526. – P. 323-333.
79. Meng X., Bi X., Meng B., Yang N., Tan X., Liu L., Liu S. H₂/CH₄/CO₂ - tolerant properties of SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Ga_{0.1}O_{3-δ} hollow fiber membrane reactors for methane partial oxidation to syngas // *Fuel Processing Technology.* – 2017. – V. 161. – P. 265-272.
80. Influence of CO₂ on the oxygen permeation performance of perovskite-type BaCo_xFe_yZr_zO_{3-δ} hollow fiber membranes // *Journal of Membrane Science.* – 2010. – V. 364. – P. 132-137.
81. Popov M. P., Bychkov S.F., Nemudry A. P. Direct AC heating of oxygen transport membranes // *Solid State Ionics.* – 2017. – V. 312. – P. 73-79.
82. Haworth P., Smart S., Glasscock J., Diniz da Costa J.C. High performance yttrium - doped BSCF hollow fibre membranes // *Separation and Purification Technology.* – 2012. – V. 94. – P. 16-22.
83. Irshad M., Siraj K., Raza R., Ali A., Tiwari P., Zhu B., Rafique A., Ali A., Ullah M.K., Usman A. Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance // *Appl. Sci.* – 2016. – V. 6. – P. 75-98.
84. Мошников В.А. Основы водородной энергетики: научное издание / Мошников В.А., Теруков Е.И. Санкт – Петербург: Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010. – 288 с.
85. Новый электролит для твердооксидных топливных элементов [электронный ресурс] / Аналитический портал химической промышленности. – 2017. – Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=6118 (17. 05. 2018 г.).
86. Липилин А. С. ТОТЭ и энергосистемы на их основе: состояние и перспективы // *Электрохимическая энергетика.* – 2007. – Т. 7. – № 2. – С. 61-72.
87. Jamil S.M., Othman M.H.D., Rahman M.A., Jaafar J., Ismail A.F., Li K. Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: A review // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2015. – V. 35. – P. 1-22.
88. Jacobson A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22 (3). – P. 660-674.

89. Huan Y., Li Y., Yin B., Ding D., Wei T. High conductive and long - term phase stable anode materials for SOFCs: A_2FeMoO_6 ($A = Ca, Sr, Ba$) // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 359. – P. 384-390.
90. Wei T., Zhang Q., Huang Y., Goodenough G. B. Cobalt-based double-perovskite symmetrical electrodes with low thermal expansion for solid oxide fuel cells // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 225-231.
91. Waller D., Lane J. A., Kilner J. A., Steele B. C. H. The structure of and reaction of A-site deficient $La_{0.6}Sr_{0.4-x}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ perovskites // *Mater Lett.* – 1996. – V. 27. – P. 225-232.
92. He Y., Fan L., Afzal M., Singh M., Zhang W., Zhao Y., Li J., Zhu B. Cobalt oxides coated commercial $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.02}O_{3-\delta}$ as high performance cathode for low-temperature SOFCs // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 191. – P. 223-229.
93. Sansom J.E.H., Tolchard J.R., Slater P.R., Islam M.S. Synthesis and structural characterisation of the apatite-type phases $La_{10-x}Si_6O_{26+z}$ doped with Ga // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 167. – P. 17-22.
94. Li B., Liu W., Pan W. Synthesis and electrical properties of apatite-type $La_{10}Si_6O_{27}$ // *J. Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 2196-2201.
95. Magnone E., Lee H.J., Che J.W., Park J.H. High-performance of modified Al_2O_3 hollow fiber membranes for CO_2 absorption at room temperature // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2016. – V. 42. – P. 19-22.
96. Ramadan A.A., Gould R.D., Ashour A. On the Van der Pauw method of resistivity measurements // *Thin Solid films*. – 1994. – V. 239. – P. 272-275.
97. Starkov I.A., Bychkov S.F., Chizhik S.A., Nemudry A.P. Oxygen release from grossly nonstoichiometric $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite in isostoichiometric mode // *Chem. Mat.* – 2014. – V. 26(6). – P. 2113-2133.
98. Popov M.P., Bychkov S.F., Nemudry A.P. Direct AC heating of oxygen transport membranes // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 312. – P. 73-79.
99. Artimonova E.V., Savinskaya O.A., Belenkaya I.V., Nemudry A.P. Study of the structural features of nonstoichiometric $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$ ($0 < x < 0.1$) perovskites // *Journal of Structural Chemistry*. – 2015. – V. 56 (6). – P. 1112-1117.
100. Viola M. C., Martínez-Lope M. J., Alonso J. A., Martínez J. L., De Paoli J. M., Pagola S., Pedregosa J. C., Fernández-Díaz M.T., Carbonio R.E. Structure and Magnetic Properties

- of Sr_2CoWO_6 : An Ordered Double Perovskite Containing $\text{Co}^{2+}(\text{HS})$ with Unquenched Orbital Magnetic Moment // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15 (8). – P. 1655-1663.
101. Zhou Q., Kennedy B.J., Elcombe M.M. Composition and temperature dependent phase transitions in Co-W double perovskites, a synchrotron X-ray and neutron powder diffraction study // *J. Solid State Chem.* – 2007. – V. 180. – P. 541-549.
102. Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Yaremchenko A.A., Naumovich E.N., Marques F.M.B. Oxygen Permeability of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ Composite Membranes // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V. 147. – P. 2814-2821.
103. Taimatsu H., Wada K., Kaneko H. Mechanism of Reaction between Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1992. – V. 75. – P. 401-405.
104. Shaula A.L., Kharton V.V., Marques F.M.B. Phase interaction and oxygen transport in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 24. – P. 2631-2639.
105. Müller P., Meffert M., Störmer H., Gerthsen D. Fast mapping of the cobalt-valence state in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by electron energy loss spectroscopy // *Microscopy and Microanalysis.* – 2013. – V. 19. – P. 1595-1605.
106. Shubnikova E.V., Bragina O.A., Nemudry A.P. Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* – 2017. – V. 59. – P. 242-250.
107. Niedrig C., Taufall S., Burriel M., Menesklou W., Wagner S.F., Baumann S., Ivers-Tiffée E. Thermal stability of cubic phase in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) // *Solid State Ionics.* – 2011. – V. 197 (1). – P. 25-31.
108. Wei B., Lü Z., Huang X., Miao J., Sha X., Xin X., Su W. Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$) // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 26. – P. 2827-2832.
109. Li Q., Zhu X., He Y., Yang W. Oxygen permeability and stability of $\text{BaCe}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen permeable membrane // *Sep. Purif. Technol.* – 2010. – V. 73. – P. 38-43.
110. Tong J., Yang W., Cai R., Zhu B., Xiong G., Lin L. Investigation on the structure stability and oxygen permeability of titanium-doped perovskite-type oxides of $\text{BaTi}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.8-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2-0.6$) // *Sep. Purif. Technol.* – 2003. – V. 32. – P. 289-99.

111. Zhang G., Liu Z., Zhu N., Jiang W., Dong X., Jin W. A novel Nb₂O₅-doped SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxide with high permeability and stability for oxygen separation // J. Membr. Sci. – 2012. – V. 405. – P. 300-309.
112. 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. 203-217.
113. Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Yaremchenko A.A., Figueiredo F.M., Naumovich E.N., Shaulo A.L., Marques F.M.B. Surface modification of La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-δ} ceramic membranes // J. Membr. Sci. – 2002. – V. 195. – P. 277-287.
114. Etchegoyen G., Chartier T., Del-Gallo P. An architectural approach to the oxygen permeability of a La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-δ} perovskite membrane // J. Eur. Ceram. Soc. – 2006. – V. 26. – P. 2807-2815.
115. Артимонова Е.В., Савинская О.А., Немудрый А.П. Исследование кислородной проницаемости керамических мембран на основе нестехиометрических SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-δ} перовскитов // Доклады академии наук. Физическая химия. – 2015. – Т. 465. – № 5. – С. 562-564.
116. Artimonova E.V., Savinskaya O.A., Nemudry A.P. Effect of B-site tungsten doping on structure and oxygen permeation properties of SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite membranes // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – P. 2343-2349.
117. Wang H., Wang R., Liang D.T., Yang W. Experimental and modeling studies on Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) tubular membranes for air separation // J. Membr. Sci. – 2004. – V. 243. – P. 405-415.
118. Wang Z., Yang N., Meng B., Tan X. Preparation and Oxygen Permeation Properties of Highly Asymmetric La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Perovskite Hollow-Fiber Membranes // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – V. 48. – P. 510-516.
119. Tan X., Li K. Modeling of Air Separation in a LSCF Hollow-Fiber Membrane Module // J. AI. Ch. E. – 2002. – V. 48(7). – P. 1469-1477.
120. Tan X., Thursfield A., Metcalfe I. S., Li K. Analysis of a perovskite ceramic hollow fiber membrane reactor for the partial oxidation of methane to syngas // Asia-Pac. J. Chem. Eng. – 2009. – V. 4. – P. 251-258.
121. Kovalevsky A., Buyssea C., Snijkers F., Buekenhoudt A., Luyten J., Kretzschmar J., Lenaerts S. Oxygen exchange-limited transport and surface activation of

- $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ capillary membranes // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V. 368. – P. 223-232.
122. Liu S., Tan X., Shao Z., Diniz da Costa J. C. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Ceramic Hollow-Fiber Membranes for Oxygen Permeation // *AI.Ch.E. Journal.* – 2006. – V. 52. – P. 3452-3461.
123. Liu S., Gavalas G.R. Preparation of Oxygen Ion Conducting Ceramic Hollow-Fiber Membranes // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44. – P. 7633-7637.
124. Gasparyan H., Claridge J. B., Rosseinsky M. J. Oxygen permeation and stability of Mo-substituted BSCF membranes // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V. 3. – P. 18265-18272.