

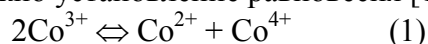
## ХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МИКРОСТРУКТУРНЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

\*Кецко В.А., \*Якубович Е.В., \*\*Трухан В.М., \*\*Голякевич Т.В.  
\*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
\*\*Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ

В последнее время аниондефицитные перовскиты типа  $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}_x\text{VO}_{3-\delta}$  (где Ln - редкоземельный элемент, Me - щелочноземельный металл, В - переходный металл) привлекают к себе особое внимание как новые, перспективные материалы, которые могут быть использованы в качестве кислородпроводящих керамических мембран в процессах конверсии природного углеводородного сырья [1-8]. Высокая кислород-ионная проводимость в этих материалах может быть достигнута, прежде всего, в результате направленного создания в структуре кислородных вакансий, определяемых величиной кислородной нестехиометрии  $\delta$  в формуле  $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}_x\text{VO}_{3-\delta}$ . Однако, наличие в структуре определенной концентрации кислородных вакансий необходимое, но далеко не достаточное условие получения эффективных мембранных материалов. Аниондефицитные перовскиты будут обладать высокой кислородной проницаемостью при наличии как кислородной, так и электронной проводимости, которая достигается введением в структуру перовскита ионов  $3d$ -переходных металлов в различных степенях окисления.

Рассмотрим особенности формирования кислородэлектронной проводимости аниондефицитных перовскитов на примере кобальтита лантана. При этом в качестве параметров, активно воздействующих на изменение проводимости кобальтита лантана, будем рассматривать параметры состояния [температуру  $T$  и парциальное давление кислорода в газовой фазе  $p(\text{O}_2)$ ], а также концентрации легирующих добавок. Именно совокупность вышеуказанных параметров позволяет обеспечивать гибкое и направленное формирование в создаваемом материале как уровня кислородной нестехиометрии, так и типа электронных носителей.

В стехиометрическом кобальтите состава  $\text{LaCoO}_3$  при повышенных температурах между ионами кобальта возможно установление равновесия [1]:



где  $\text{Co}^{4+}$ , является положительно заряженной дыркой ( $h^\bullet$ ), концентрация которых определяет величину проводимости  $p$ -типа, а  $\text{Co}^{2+}$  является (по отношению к решетке  $\text{LaCoO}_3$ ) отрицательно заряженным электронным дефектом ( $e'$ ), концентрация которых определяет величину электронной проводимости  $n$ -типа. Необходимо отметить, что в стехиометрическом по кислороду  $\text{LaCoO}_3$  константа электронного обмена

$$k_i = np \quad (2)$$

характеризуется равенством концентраций носителей:

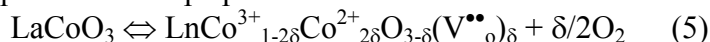
$$[n] = [p] \quad (3)$$

В тоже время электронно-ионное равновесие, описываемое уравнениями (2) и (3), можно достаточно легко сместить легированием кобальтита лантана оксидами щелочноземельных металлов. Например, легирование  $\text{LaCoO}_3$  оксидом стронция (ионы стронция по размерному критерию входят в решетку перовскита в А-узлы вместо ионов лантана) приводит к ситуации, когда концентрация дырок при сохранении кислородной стехиометрии задается концентрацией ( $x$ ) легирующей добавки  $\text{SrO}$ .



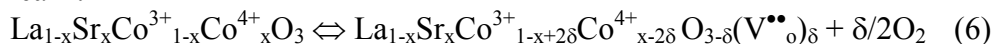
где  $\text{Co}^{4+}$  - дырки, локализованные на ионах кобальта.

С другой стороны при повышении температуры  $T$  [парциальное давление кислорода  $p(O_2)$  – фиксировано] в структуре  $LaCoO_3$  возникают кислородные вакансии ( $V^{\bullet\bullet}_o$ ), концентрация которых заметно возрастает по мере роста  $T$ :



где  $Co^{2+}$  - электроны, локализованные на ионах кобальта.

Для более общего случая диссоциации легированного оксидом стронция кобальтита лантана можно записать:



Отметим, что при уровне легирования  $x > 2\delta$  электронейтральность замещенного кобальтита лантана достигается образованием как  $h^\bullet$ , локализованных на ионах кобальта ( $Co^\bullet_{Co}$ ), так  $V^{\bullet\bullet}_o$  и определяется соотношением:

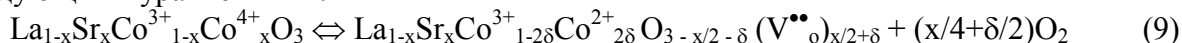
$$[Sr^1_{La}] = [Co^\bullet_{Co}] + 2[V^{\bullet\bullet}_o] \quad (7)$$

При этом нестехиометрия по кислороду  $\delta$  определяет концентрацию  $V^{\bullet\bullet}_o$  и тем самым величину кислородного транспорта. Количество образующихся  $V^{\bullet\bullet}_o$  начинает возрастать с повышением температуры, увеличением количества введенной легирующей добавки и с уменьшением парциального давления кислорода  $p(O_2)$ .

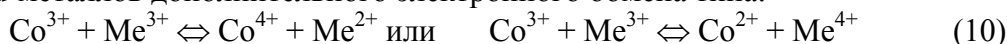
При относительно высоких температурах и при низких  $p(O_2)$  уровень легирования может стать меньше уровня диссоциации:  $x < 2\delta$  и в замещенном кобальтита лантана электронейтральность достигается образованием  $e'$ , локализованных на ионах кобальта ( $Co^1_{Co}$ ) и  $V^{\bullet\bullet}_o$ :

$$[Sr^1_{La}] + [Co^1_{Co}] = 2[V^{\bullet\bullet}_o] \quad (8)$$

Реакция диссоциации кобальтита в этом случае может быть представлена следующими уравнениями:



Еще более гибкая и разнообразная ситуация возникает при частичном замещении ионов  $Co^{3+}$  ионами других 3d-металлов  $Me^{3+}$ . Это связано с возможностью протекания между ионами 3d-металлов дополнительного электронного обмена типа:



Введение второго (помимо кобальта) 3d-переходного металла в В-подрешетку перовскита обеспечивает, по-видимому, облегченный электронный обмен между разнозарядными ионами 3d-металлов. Кроме того, наличие разновалентных ионов двух 3d-переходных металлов в решетке перовскита придает этим веществам улучшенные каталитические свойства.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что оптимальным сочетанием функциональных свойств (кислородная проводимость и каталитическая активность) в настоящее время характеризуются кобальтиты состава  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ , где  $x \approx 0.4$  и  $y \approx 0.2$  [1-3]. В тоже время практически отсутствуют работы, посвященные анализу возможности использования в качестве кислородпроводящих мембран оксидных аниондефицитных материалов, содержащих в А-подрешетке, помимо ионов лантана, ионы других РЗЭ.

В связи с этим цель работы - синтез оксидных перовскитоподобных материалов состава  $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ ) и исследование их функциональных характеристик для направленного использования замещенных кобальтитов в процессах конверсии углеводородов.

Выбор твердых растворов указанного состава в качестве объектов исследования был обоснован, исходя из расчетов фактора толерантности для перовскитных материалов, на основании которых было установлено, что выбранные в работе аниондефицитные кобальтиты, содержащие в А-подрешетке ионы La, Pr, Nd, Sm, Eu, более устойчивы по

сравнению с кобальтитами, содержащими в А-подрешетке ионы других редкоземельных элементов.

Твердые растворы состава  $\text{Ln}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) были синтезированы модифицированным керамическим методом, позволяющим за счет двукратного механоактивационного помола прекурсора (до и после отжига при  $850^\circ\text{C}$ ) снизить температуру синтеза на  $200^\circ\text{C}$  (до  $1000^\circ\text{C}$ ), а его продолжительность до трех часов (вместо использованного ранее суточного отжига).

Данные электронной микроскопии (на рис. 1 в качестве примера представлены микрофотографии керамики состава  $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) показывают, что микроструктура спеченной керамики слабо изменяется в интервале температур  $1100 - 1150^\circ\text{C}$ .

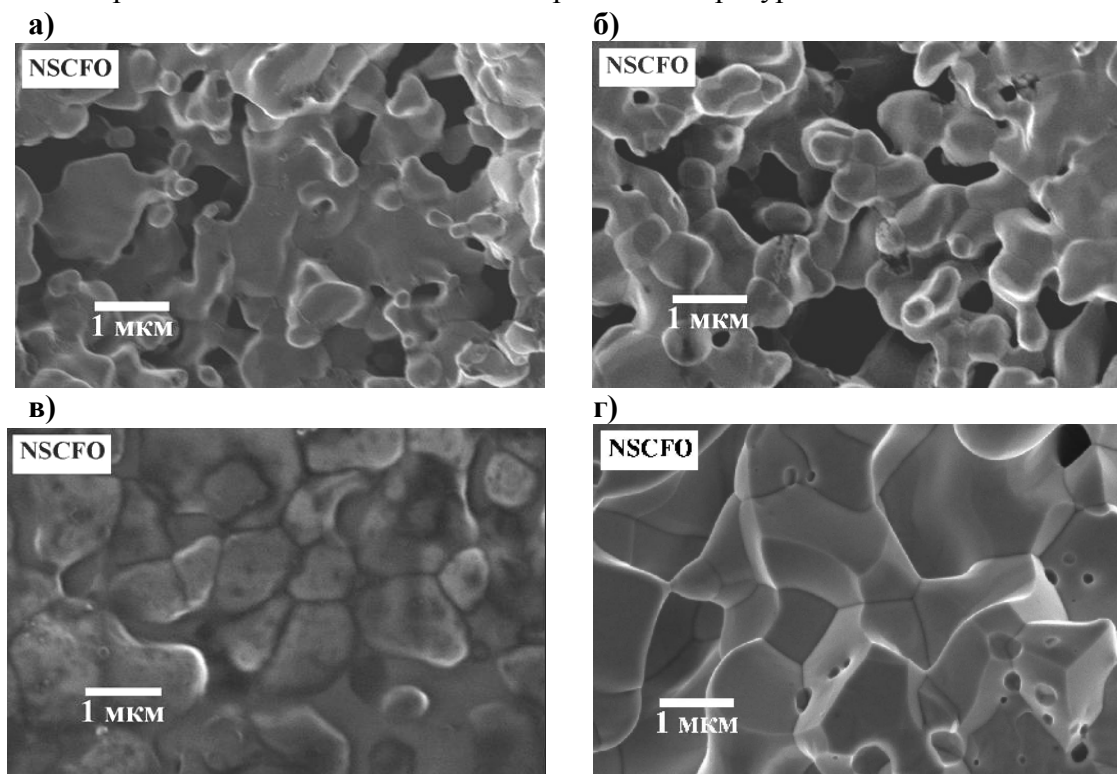


Рис.1. Микрофотографии керамики состава  $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченной при  $1100$  (а),  $1150$  (б),  $1175$  (в),  $1200^\circ\text{C}$  (г) (3 часа).

В образцах, полученных в указанном температурном интервале, формируется идентичная, достаточно пористая микроструктура. При  $1175^\circ\text{C}$  (рис. 1 в) начинает формироваться плотная керамика с минимальной открытой пористостью. При этом поры располагаются преимущественно на границе зерен, однако поверхность формирующихся при этом кристаллитов весьма несовершенна. При увеличении температуры спекания до  $1200^\circ\text{C}$  (рис. 1 г) на микрофотографии наблюдается уже и достаточно высокое совершенство поверхности кристаллитов, причем это характерно для всех изученных в работе однофазных твердых растворов. Исходя из результатов анализа изменения микроструктуры замещенных кобальтитов стронция от температуры их спекания, можно констатировать, что наименее пористой, наиболее плотной и однородной микроструктурой обладает керамический материал состава  $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . В связи с этим можно предположить, что он будет характеризоваться наиболее высокой устойчивостью к внешним воздействиям при

циклических изменениях температуры и парциального давления кислорода по сравнению с кобальтитами, содержащими ионы La, Pr, Nd.

Исследование процессов кислородного обмена в кобальтитах проводили на основе расчета кажущейся энергии активации  $E_a$  переноса кислорода в твердофазных оксидах фиксированного катионного состава по мере изменения в них содержания кислорода, определяемого из политермических данных ТГ, полученных при различных скоростях нагревания или охлаждения [1]. На рис. 2 приведена зависимость  $E_a$  процесса диссоциации образцов состава  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln = La, Nd, Pr, Sm) от степени превращения  $\alpha$ .

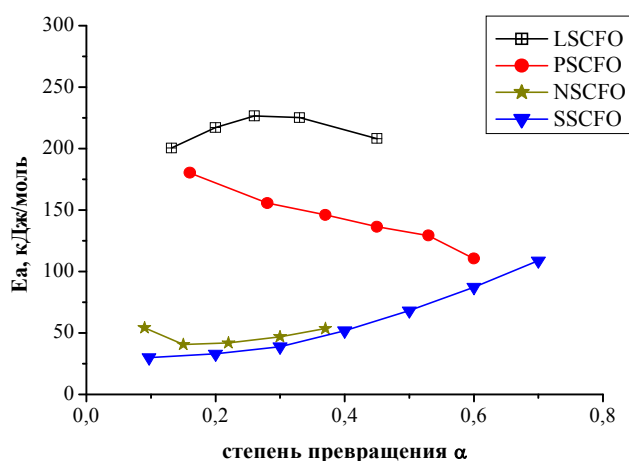


Рис. 2. Кривые зависимости величин кажущейся  $E_a$  переноса кислорода от степени превращения для составов  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , где (Ln = La, Nd, Pr, Sm).

Из рис.2 видно, что наиболее высокой подвижностью кислорода характеризуются твердые растворы состава  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln = Nd, Sm). По-видимому, это можно объяснить переходом при 850-950<sup>0</sup>С структуры кобальтитов из гексагональной в тетрагональную, характеризующуюся более высокой кислородной подвижностью, поскольку в такой структуре уже может происходить упорядочение кислородных вакансий вдоль одного из направлений [110].

Таким образом, суммируя данные, полученные в работы, мы полагаем, что наиболее перспективным материалом среди исследованных кобальтитов для каталитической конверсии углеводородов является твердый раствор  $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , легированный в А-подрешетке ионами La и Nd.

### Литература

1. Oleynikov N.N., Ketsko V.A.. Russian J. Inorg. Chem. **49**, 1, 1 (2004)
2. Maiya P.S., Balachndran U., Dusek J.T.. J. Solid State Ionics. **99**, 1 (1997)
3. Пальгуйев С.Ф. Журн. прикл. хим., **73**, 11, 1745 (2000)
4. Tenelshof J.E., Bouwmeester H.J.M., Verweij H. J.. Solid State Ionics. **89**, 81 (1996)
5. Maiya P.S., Balachandran U., Dusek J.T., Mieville R.L., Kleefisch M.S., Udovich C.A.. Solid State Ionics. **99**, 1 (1997)
6. Zeng Y., Lin Y.S., Swartz S.L.. Journal of Membrane Science. **150**, 87 (1998)
7. Vashook V.V., Zinkevich M.V., Zonov Yu.G.. Solid State Ionics.. **116**, 129 (1999)
8. Kharton V.V., Naumovich E.N., Kovalevsky A.V.. Solid State Ionics. **138**, 135 (2000)