

РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕМБРАННОГО МАТЕРИАЛА В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Л.В. Кохановский, В.В. Паньков

Институт общей и неорганической химии НАН Б, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9

Высокие значения кислородной проницаемости, электронной и ионной проводимости делают $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ перспективным материалом для изготовления высокопроницаемых керамических мембран с целью извлечения кислорода из газовых смесей или частичного окисления углеводородов. Вместе с тем, структурные изменения, протекающие при изменении температуры в градиенте парциальных давлений кислорода и вызванные неравномерным расширением кристаллической решетки и фазовыми превращениями, существенно влияют на возможность его широкого применения в качестве мембранного, электродного и каталитического материала.

Замещение железа на кобальт позволяет создать более аниондефицитную структуру, повысить подвижность ионов кислорода, а также, снизить напряжение, возникающее в результате потери кислорода образцом при увеличении линейных размеров решетки по разным кристаллографическим направлениям в ходе нагревания. При этом образование большего количества анионных вакансий обеспечивает лучшую кислородную проницаемость.

Ранее предполагалось, что минимальное количество железа, необходимое для образования устойчивой перовскитной структуры, составляет 20% и для $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ должны быть характерны наивысшие значения коэффициента проницаемости (J). Однако последние исследования показывают, что 20% ионов железа в В-позициях недостаточно для исходной стабилизации структуры вследствие появления дополнительной фазы кобальтита стронция [1]; такой фактор негативно сказывается на термомеханические свойства керамического материала состава $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

С учетом изложенного в системе $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ представляет интерес получить и исследовать мембранный материал узкой области катионного состава $0.2 < x \leq 0.25$, в котором содержание железа уже является достаточным для надежной стабилизации исходной структуры, а значения J остаются практически такими же высокими, как и для $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Поликристаллический порошок $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ получен методом низкотемпературного синтеза тонкодисперсных частиц смешанных оксидных систем, позволяющим снизить конечную температуру синтеза с 1200°C до $1000-1050^\circ\text{C}$ по сравнению со стандартным керамическим и при этом получить материал с достаточно развитой поверхностью частиц [2]. Газонепроницаемая механически устойчивая керамика получена спеканием прессовок из такого порошка в интервале температур $1200-1220^\circ\text{C}$, а наиболее прочные образцы, подходящие для исследования их кислородной проницаемости, спечены при 1220°C в течение 3-5 часов.

При нагревании в атмосфере аргона с $p_{\text{O}_2} = 1-300$ Па образцы претерпевают последовательность фазовых переходов с образованием браунмиллеритной структуры в области средних температур ($400-850^\circ\text{C}$), где образцы являются двухфазными и по мере повышения температуры исходная кубическая фаза постепенно замещается на браунмиллеритную. При температуре 850°C и выше наблюдается беспримесная разупорядоченная перовскитная структура.

Кислородная нестехиометрия порошка $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ исследована в политермическом режиме в области температур $20-1000^\circ\text{C}$ при $p_{\text{O}_2} = 1-150$ Па в ходе

нагревания и охлаждения с различными скоростями, от 75 до 385°/ч. Определено, что интенсивное выделение кислорода начинается при 220-230°С, причем при нагревании со скоростью 385°/ч максимумы области гомогенного удаления кислорода из регулярных позиций анионной подрешетки и области фазового перехода перовскит → браунмиллерит практически совпадают, а уменьшение скорости до 75°/ч ведет к постепенному их разделению.

Измерение кислородной проницаемости керамических дисков толщиной 1.45 мм и 0.65 мм проведено в градиенте $p_{O_2} = 0.21 \cdot 10^5 / 1-40$ Па в интервале температур 350-1000°С (рис.1). Установлено, что значения J (мкмоль / $см^2 \cdot с$) следующие:

а) для диска, толщиной 1.5 мм, - 3.3 ± 0.05 (1000°С) и 2.5 ± 0.05 (900°С);

б) для диска, толщиной 0.65 мм, - 4.1 ± 0.1 (1000°С) и 3.05 ± 0.05 (900°С).

Несколькократное термоциклирование в области 850-1000°С, а также стационарное выдерживание при 900°С в градиенте тех же p_{O_2} показало, что значения J при определенной температуре практически неизменны и обладают хорошей воспроизводимостью (рис.2). Воспроизводимость результатов наблюдается и в ходе повторного цикла измерения во всем температурном интервале (350-1000°С) (рис.1).

Полученные значения J для керамических образцов $SrCo_{0.75}Fe_{0.25}O_{3-\delta}$ позволяют сделать вывод о том, что в области 850-1000°С их кислородная проницаемость не уступает таковой для $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, значения J которого ранее считались наилучшими в ряду $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$. Дополнительное количество железа в В-подрешетке (0.25 вместо 0.2) лучше стабилизирует структуру материала, повышает термомеханические свойства и тем самым ведет к более надежному функционированию в области 850-1000°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кохановский Л.В., Ваишук В.В., Ольшевская О.П., Кириленко О.И. Кислородная нестехиометрия и фазовые переходы в $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ // Неорганические материалы. 2001. Т.37. №7. С.861-868.
2. Kumar Saha S., Pathak A., Pramanik P. Low-Temperature Preparation of Fine Particles of Mixed Oxide Systems // J. Mater. Sci. Lett. 1995. V.14. №11. P.35-37.

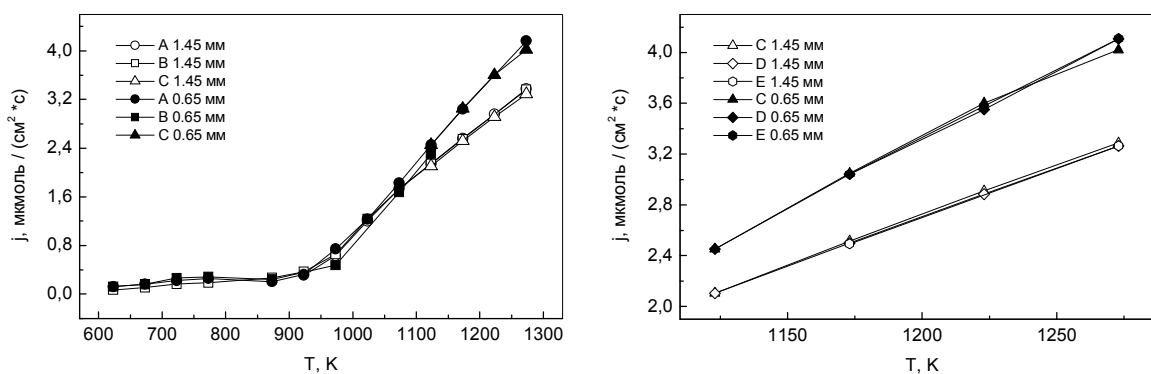


Рис.1. Температурная зависимость кислородной проницаемости керамических дисков толщиной 1.45 и 0.65 мм, измеренная в токе аргона с $p_{O_2} = 1$ Па: на охлаждении (А), последующем нагревании (В) и на охлаждении в области температур 850-1000°С (С).

Рис.2. Температурная зависимость кислородной проницаемости керамических дисков толщиной 1.45 и 0.65 мм, измеренная в токе аргона с $p_{O_2} = 1$ Па в области температур 850-1000°С на охлаждении (С), последующем нагревании (D) и повторном охлаждении (Е).