

УДК 544.431.1+66.081.6+549.641.1

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО ТРАНСПОРТА МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН СОСТАВА $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ¹

© 2024 г. И. В. Ковалев^{a,*}, Р. Д. Гуськов^a, В. П. Сивцев^a, М. И. Гонгола^{a,b}, М. П. Попов^a,
А. П. Немудрый^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 18.05.2023 г.

Перовскитоподобные оксиды на основе ферритов лантана-стронция считаются перспективными электродными материалами для использования в различных типах топливных элементов, а стратегия модификации данных материалов частичным замещением железа высокозарядными сегнетоактивными катионами зарекомендовала себя как эффективный способ повышения их химической устойчивости. В настоящей работе впервые приведены результаты исследования газовой проницаемости микротрубчатых кислородных мембран на основе оксида $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$. Найдена энергия активации объемной диффузии в решетке оксида (20 ± 4 кДж/моль).

Ключевые слова: перовскит, смешанная проводимость, кислородная проницаемость, кислородный обмен, микротрубчатые мембраны

DOI: 10.31857/S0424857024010096, EDN: GGIWBU

STUDY OF OXYGEN TRANSPORT OF MICROTUBULAR $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ MEMBRANES

© 2024 г. I. V. Kovalev^{a,*}, R. D. Guskov^a, V. P. Sivtsev^a, M. I. Gongola^{a,b}, M. P. Popov^a,
A. P. Nemudry^a

^aInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

^bNovosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

*e-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

Perovskite-like oxides based on lanthanum-strontium ferrites are considered promising electrode materials for use in various types of fuel cells, and the strategy of modifying these materials by partial substitution of iron with highly charged ferroactive cations has proven to be an effective way to increase their chemical stability. In this paper, for the first time, the results of a study of the permeability of microtubular oxygen membranes based on $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ oxide are presented. The activation energy of oxide bulk diffusion (20 ± 4 kJ/mol) was found.

Keywords: perovskite, mixed conductivity, oxygen permeation, cold phase inversion, oxygen permeability, oxygen exchange, microtubular membranes

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Второй школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 28–30 октября 2022 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты лантана-стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ находят применение в ряде технологических процессов и устройств, таких как топливные элементы [1–3], мембраны для сепарации кислорода [4, 5], газовые детекторы [6, 7], каталитические мембранные реакторы [8, 9]. Из ряда составов с различным соотношением La/Sr система $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, помимо свойственной для ферритов высокой химической стабильности, обладает наиболее высокими показателями ионной проводимости [10]. Благодаря своим выдающимся свойствам, данный состав в ряде работ [11–17] неоднократно становился объектом модификации путем частичного замещения железа высокозарядными катионами переходных металлов. Такая стратегия допирования показала себя как эффективный способ подавления сегрегации Sr на поверхности оксида, увеличения его стабильности в восстановительных и окислительных атмосферах, а также повышения ионной и электронной проводимости. В частности, использование Nb в качестве замещающего элемента позволило получить Bian и др. [14] наилучшие показатели мощности (1 Вт см^{-2} при 850°C) ячейки твердооксидного топливного элемента при использовании $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFN10) в качестве электрода. Однако, несмотря на подробное исследование авторами электрохимических характеристик данного состава и изучение влияния допирования на его стабильность, в работе, как и в иных известных источниках, не содержится информации о тестировании кислородной проницаемости.

Таким образом, целью данной работы является изучение кислородного транспорта оксида $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Для этого был выбран метод проницаемости, основанный на измерении стационарного потока кислорода, проходящего через мембрану из оксида, находящуюся в градиенте парциального давления кислорода. Данный тип эксперимента позволяет получить не только прикладные характеристики мембраны, но и фундаментальные сведения о лимитирующей стадии кислородного транспорта в мембране [18]. Полученная таким образом информация является условием эффективного использования вещества в качестве электродных и мембранных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Перовскитоподобный оксид $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ изготавливали твердофазным методом. В качестве прекурсоров использовали «х. ч.» порошки La_2O_3 , SrCO_3 , Fe_2O_3 и Nb_2O_5 , (АО «Вектон», Россия). Все прекурсоры были предварительно прокалены, а после смешаны в заданных стехиометрических соотношениях в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (ООО «НПО НОВИЦ», Россия) в спирте в течение 30 с (центробежное ускорение мелющих тел $\sim 20 \text{ g}$). Затем полученную смесь высушивали и прокаливали на воздухе при 900°C в течение 6 ч. Далее порошок повторно гомогенизировали в мельнице, таблетировали ($d_{\text{табл}} = 18 \text{ мм}$, давление прессования 50 бар) и спекали в воздушной атмосфере при температуре 1400°C в течение 6 ч.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Для проведения рентгеновской порошковой дифрактометрии полученные таблетки оксидов предварительно измельчали. Исследования проводили с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия), используя высокоскоростной детектор LynxEye (CuK_α -излучение). Данные были получены в диапазоне $2\theta = 20\text{--}120^\circ$ с шагом 0.02° и временем накопления 88.5 с в точке. Уточнение параметров ячейки проводили с помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда в ПО Topas 4.2.

Изготовление и характеристика микротрубчатых мембран

Для изучения кислородного транспорта LSFN10 методом фазовой инверсии были получены микротрубчатые ($d < 5 \text{ мм}$) мембраны. При подготовке пасты для экструзии смешивали порошок-прекурсор (смесь оксидов после термической обработки при 900°C), растворитель коммерческий N-метил-2-пирролидон (АО «Вектон», Россия) и связующее коммерческий полисульфон порошкообразный клеевой марки ПСК-1 (АО «Институт пластмасс», Россия) в массовом соотношении 6 : 3 : 1 соответственно, а затем диспергировали с помощью вакуумного диссольвера DISPERMAT LC-55 (VMA-Getzmann, Германия) со скоростью 3000 об/мин в течение 2 ч с дальнейшей дегазацией при 300 об/мин в течение 1 ч. Полисульфон и порошок-прекурсор предварительно высушивали в сушильном шкафу ШС-80 01 СПУ (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) при 100°C

в течение 1 ч. Полученную пасту экструдировали через фильеру в емкость с дистиллированной водой, воздушный зазор составлял ≈ 1 см. Полученные заготовки выдерживали в дистиллированной воде сутки для удаления остатков растворителя, после чего высушивали при 120°C в течение 1 ч.

После сушки заготовки для кислород-проницаемых (КП) мембран спекали в печи в воздушной атмосфере при температуре 1400°C в течение 6 ч, с температурной полкой на 450°C длительностью 2 ч для выгорания остаточного органического связующего; скорость нагрева $V_n = 250^\circ\text{C/ч}$; скорость охлаждения выбирали равной скорости нагрева.

Газоплотность мембран тестировали с помощью коммерческого пенетранта NORD-TEST ROT 3000 (Helling GMBH, Германия), а также с использованием квадрупольного масс-спектрометра QMS200 (SRS, США), отслеживая количество воздуха в потоке продувочного газа в герметично закрепленной мембране (разрешение прибора 1 а.е.м.).

Морфологию полученных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TM-1000 (Hitachi, Япония). Элементный анализ поверхности проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа 3400N (Hitachi, Япония).

Измерение высокотемпературной кислородной проницаемости

При подготовке к проведению экспериментов по изучению кислородной проницаемости края мембраны помещали в корундовые трубки и герметизировали места соединения композитным высокотемпературным керамическим клеем Agon Ceramic (Япония). Для схватывания клея выдерживали собранную ячейку в сушильном шкафу при 90°C в течение 2 ч, далее при 150°C в течение 1 ч. После этого помещали сборку в герметичный кварцевый реактор. Внутри мембраны на протяжении эксперимента подавали аргон, с внешней стороны аргон и кислород в различных соотношениях, скорости потоков $J_{in} = 100$ мл/мин и $J_{out} = 150$ мл/мин, режим противотока. Газы подавали с помощью газового смесителя УФПГС-4 (СоЛО, Россия). Нагрев осуществляли с помощью трубчатой печи. Скорость нагрева $V_{нагр} = 200^\circ\text{C/ч}$. Концентрацию прошедшего через мембрану кислорода отслеживали с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Эксперимент проводили в диапазоне температур $780\text{--}840^\circ\text{C}$ с шагом 30°C . На каждой температуре измеряли концентрацию кислорода в аргоне в диапазоне парциальных давлений кислорода с питающей стороны $0.2\text{--}0.7$ атм с шагом 0.1 атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных рентгеновской дифракции

На рис. 1 приведено сравнение экспериментальной дифрактограммы и модельной, рассчитанной по методу Ритвельда, для образца LSFN10. Установлено, что дифрактограмма содержит рефлексы, соответствующие ромбоэдрически искаженной перовскитоподобной структуре (пространственная группа симметрии $R\bar{3}c$), и соотносится с карточкой № 040–07–6518 кристаллографической базы данных PDF-4. Рефлексов дополнительных фаз на рентгенограмме не обнаружено. Параметры ячейки данной фазы ($a = 5.5508(1) \text{ \AA}$, $c = 13.5056(3) \text{ \AA}$) согласуются с литературными данными для недопированного оксида [19].

Электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 2а), полученные мембраны LSFN10 имеют плотную низкопористую структуру с порами закрытого типа. Характерная толщина стенки мембран LSFN10 $h \approx 265$ мкм. Также было установлено наличие незначительного количества фазовых неоднородностей на поверхности оксида (рис. 2б).

При проведении элементного анализа природа побочной фазы была идентифицирована предположительно, как оксид железа (рис. 3). Поскольку данная фаза находится как на внешней, так и на внутренней стороне мембраны, удалить ее механически полностью не представляется возможным.

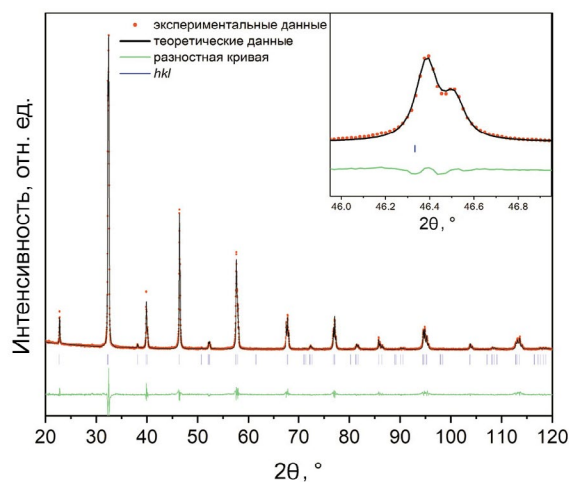


Рис. 1. Сравнение экспериментальной и расчетной дифрактограмм.

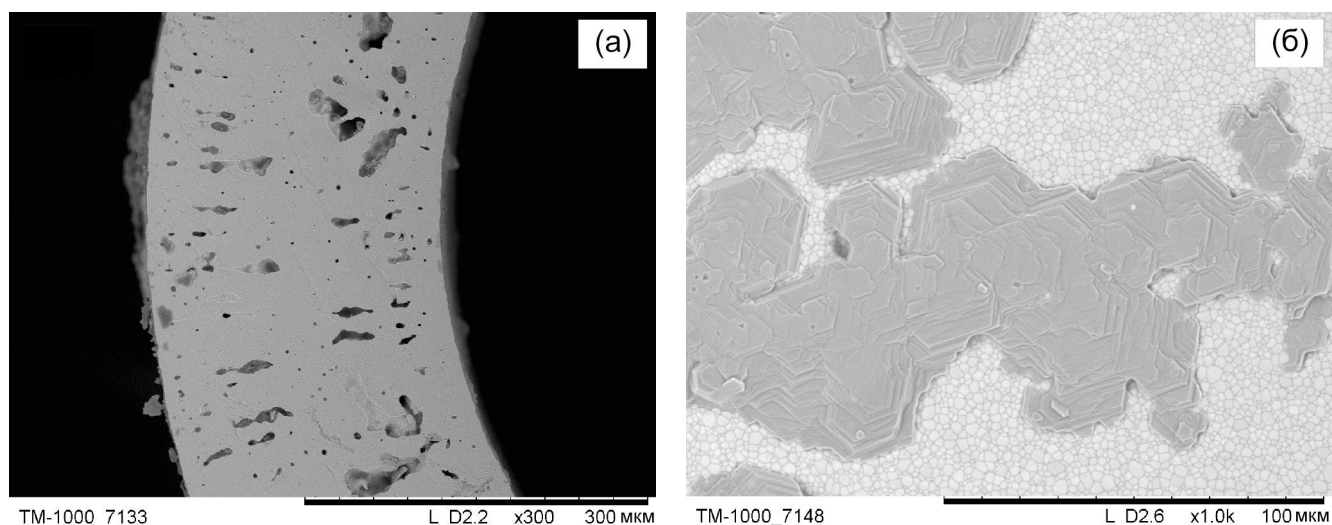


Рис. 2. СЭМ-мембраны LSFN10 в поперечном сечении (а) и на поверхности (б).

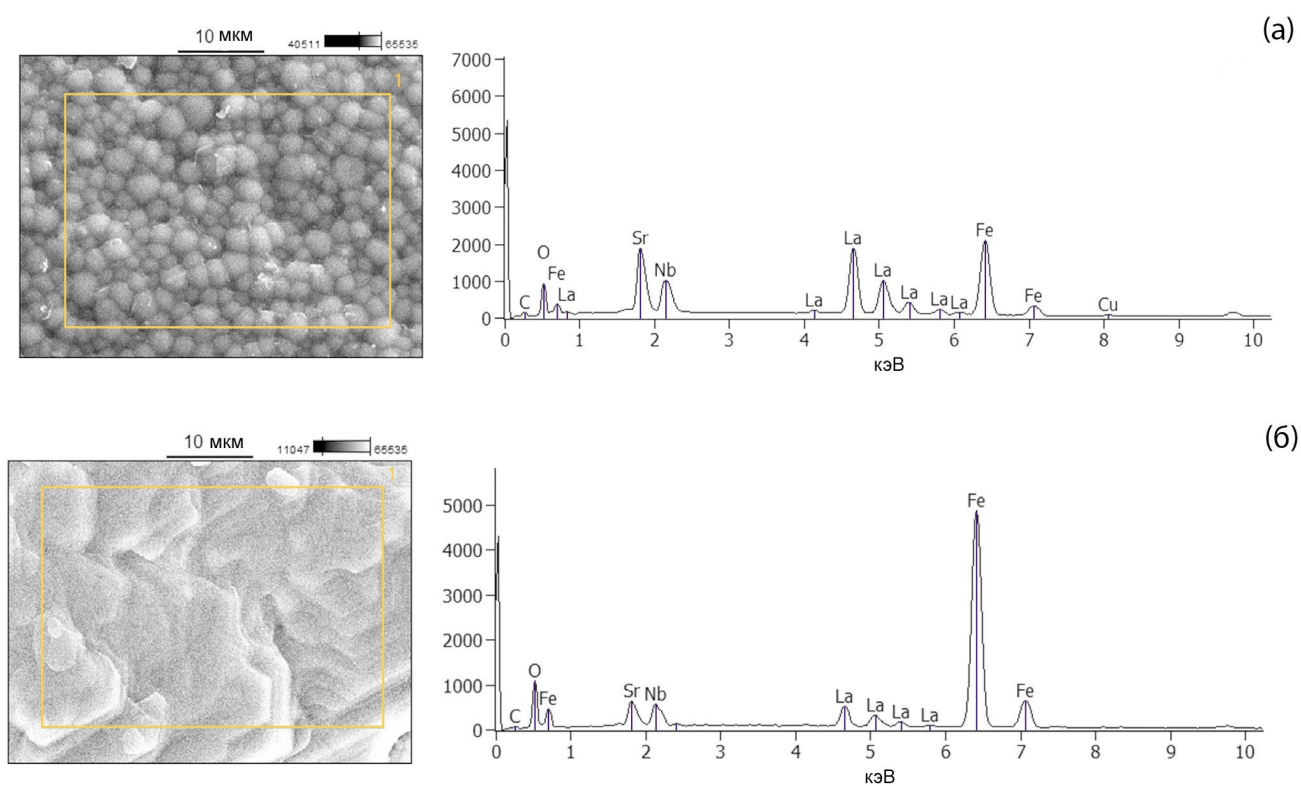


Рис. 3. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности образца LSFN10: (а) основная фаза, (б) побочная фаза.

Кислородная проницаемость мембран LSFN10

Для описания процессов кислородного транспорта в работе была использована оригинальная полуэмпирическая модель [18, 20]. В рамках предложенной модели данные кислородной проницаемости могут быть представлены в виде зависимости потока кислорода, прошедшего через

мембрану, от разности давлений $p_1^n - p_2^n$, где p_1 , p_2 – парциальное давление кислорода с питающей и проницаемой стороны мембраны соответственно. В описанном эксперименте значение $p_2 \ll p_1$, что позволяет упростить выражение для J_{O_2} и не учитывать парциальное давление кислорода с проницаемой стороны. Значение степени $n = 1$ в данном

случае было найдено при подгонке экспериментальных данных под предложенную модель при использовании метода наименьших квадратов [18]. На рис. 4 показаны результаты исследования кислородной проницаемости мембран в виде зависимости удельного потока кислорода (J_{O_2}) на выходе из мембраны от давления в питающем потоке при различных температурах. Полученные результаты указывают на достаточно скромную производительность мембраны, что может косвенно свидетельствовать о диффузионном режиме кислородного обмена в мембране.

На рис. 5 приведены результаты линеаризации приведенных выше данных кислородной проницаемости в виде аррениусовских зависимостей, где γ – температурный фактор, связанный с лимитирующей стадией переноса кислорода, согласно работе [20]. Значения температурных факторов были получены при расчете тангенсов углов наклона линеаризованных зависимостей кислородного потока через мембрану от давления питающего газа.

Рассчитанная на основании анализа кислородных потоков низкая энергия активации (20 ± 4 кДж/моль) в совокупности с низкой производительностью мембраны позволяет сделать предположение о лимитировании процесса переноса кислорода объемной диффузией в оксиде. Несмотря на достаточно низкую толщину стенки (~ 265 мкм), мембрана работает в диффузионном режиме, что позволяет сделать вывод, что характеристическая толщина (L_c [21]) для мембран на основе данного состава < 265 мкм. Таким образом, дальнейшее увеличение производительности мембран связано с уменьшением характерной толщины мембраны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы впервые исследована кислородная проницаемость мембран на основе перовскитоподобного оксида $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$. Показано, что энергия активации объемной диффузии составляет 20 ± 4 кДж/моль, а характеристическая толщина мембраны не превышает 265 мкм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21–79–30051).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

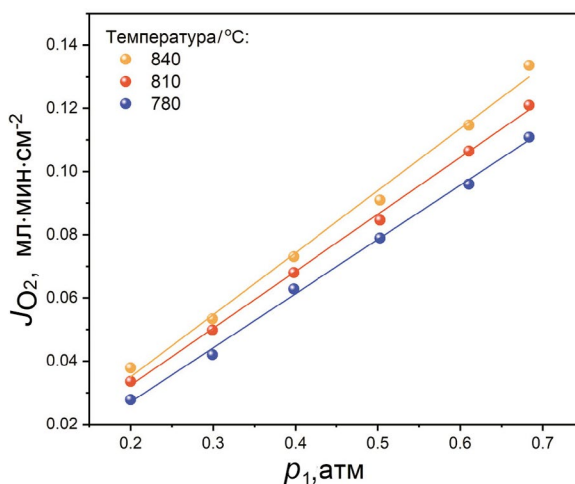


Рис. 4. Зависимость удельного кислородного потока (J_{O_2}) от давления питающего газа (p_1) для мембран состава LSFN10.

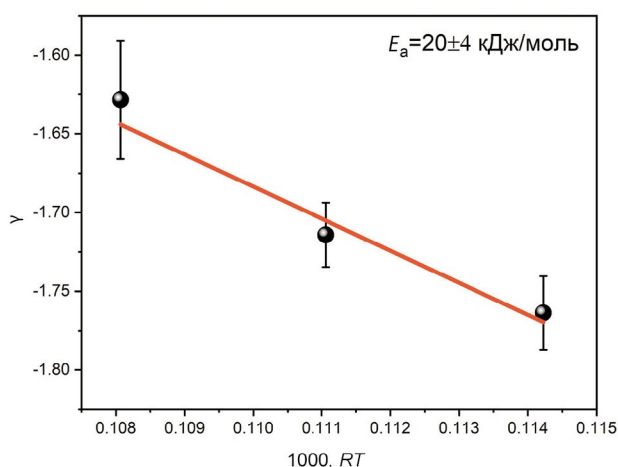


Рис. 5. Аррениусовская зависимость кислородного обмена для мембран состава LSFN10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simner, S.P., Bonnett, J.F., Canfield, N.L., Meinhardt, K.D., Shelton, J.P., Sprenkle, V.L., and Stevenson, J.W., Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes, *J. Power Sources*, 2003, vol. 113, no. 1, p. 1.
2. Simner, S.P., Bonnett, J.F., Canfield, N.L., Meinhardt, K.D., Sprenkle, V.L., & Stevenson, J.W., Optimized lanthanum ferrite-based cathodes for anode-supported SOFCs, *Electrochem. and Solid-State Letters*, 2002, vol. 5, no. 7, p. A173.
3. Plonczak, P., Gazda, M., Kusz, B., & Jasinski, P., Fabrication of solid oxide fuel cell supported on specially performed ferrite-based perovskite cathode, *J. Power Sources*, 2008, vol. 181, no. 1, p. 1.
4. ten Elshof, J.E., Bouwmeester, H.J., & Verweij, H., Oxygen transport through $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ membranes. I. Permeation in air/He gradients, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 81, no. 1–2, p. 97.

5. ten Elshof, J.E., Bouwmeester, H.J., & Verweij, H., Oxygen transport through $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ membranes II. Permeation in air/ CO , CO_2 gradients, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 89, no. 1–2, p. 81.
6. Murade, P.A., Sangawar, V.S., Chaudhari, G.N., Kapse, V.D., & Bajpayee, A.U., Acetone gas-sensing performance of Sr-doped nanostructured LaFeO_3 semiconductor prepared by citrate solgel route, *Curr. Appl. Phys.*, 2011, vol. 11, no. 3, p. 451.
7. Backhaus-Ricoult, M., Adib, K., Work, K., Badding, M., Ketcham, T., Amati, M., & Gregoratti, L., In-situ scanning photoelectron microscopy study of operating (La, Sr) FeO_3 -based NO_x -sensing surfaces, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 716.
8. Nalbandian, L., Evdou, A., & Zaspalis, V., $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$) perovskites as materials for thermochemical hydrogen production in conventional and membrane reactors, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, no. 17, p. 7162.
9. Tan, X., Shi, L., Hao, G., Meng, B., & Liu, S., $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\alpha}$ perovskite hollow fiber membranes for oxygen permeation and methane conversion, *Separation and Purification Technol.*, 2012, vol. 96, p. 89.
10. Patrakeev, M.V., Bahteeva, J.A., Mitberg, E.B., Leonidov, I.A., Kozhevnikov, V.L., & Poeppelmeier, K.R., Electron/hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, *J. Solid State Chem.*, 2003, vol. 172.
11. Hou, Y., Wang, L., Bian, L., Zhang, Q., Chen, L., & Chou, K.C., Effect of high-valence elements doping at B site of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, *Ceram. International*, 2022, vol. 48, no. 3, p. 4223.
12. Bayraktar, D., Diethelm, S., Graule, T., & Holtappels, P., Properties of B-site substituted $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskites for application in oxygen separation membranes, *J. Electroceram.*, 2009, vol. 22, no. 1–3, Special Issue, p. 55.
13. Ecker, S.I., Dornseiffer, J., Werner, J., Schlenz, H., Sohn, Y.J., Sauerwein, F.S., Baumann, S., Bouwmeester, H.J.M., Guillon, O., Weirich, T.E., and Meulenberg, W.A., Novel low-temperature lean NO_x storage materials based on $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}/\text{Al}_2\text{O}_3$ infiltration composites ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}$), *Appl. catalysis B: environmental*, 2021, vol. 286, p. 119919.
14. Bian, L., Duan, C., Wang, L., Zhu, L., O'Hayre, R., & Chou, K.C., Electrochemical performance and stability of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ symmetric electrode for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2018, vol. 399, p. 398.
15. Wang, S., Wei, B., & Lü, Z., Electrochemical performance and distribution of relaxation times analysis of tungsten stabilized $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrode for symmetric solid oxide fuel cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, no. 58, p. 30101.
16. Chen, X., Hao, S., Lu, T., Li, M., Han, L., Dong, P., Xiao, J., Zeng, X., and Zhang, Y., A vanadium-doped $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskite as a promising anode of direct carbon solid oxide fuel cells for brown coal utilization, *J. Alloys and Compounds*, 2022, vol. 928, p. 167212.
17. Liu, F., Zhang, L., Huang, G., Niu, B., Li, X., Wang, L., Zhao, J., and Jin, Y., High performance ferritebased anode $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 255, p. 118.
18. Chizhik, S.A., Popov, M.P., Kovalev, I.V., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Comparison of stationary and transient kinetic methods in determining the rate of surface exchange reaction between molecular oxygen and MIEC perovskite, *Chem. Engineering J.*, 2022, vol. 450, p. 137970.
19. Dann, S.E., Currie, D.B., Weller, M.T., Thomas, M.F., and Al-Rawwas, A.D., The effect of oxygen stoichiometry on phase relations and structure in the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.5$), *J. Solid State Chem.*, 1994, vol. 109, no. 1, p. 134.
20. Shubnikova, E.V., Popov, M.P., Bychkov, S.F., Chizhik, S.A., and Nemudry, A.P., The modeling of oxygen transport in MIEC oxide hollow fiber membranes, *Chem. Engineering J.*, 2019, vol. 372, p. 251.
21. Bouwmeester, H.J. and Gellings, P.J., *The CRC handbook of solid state electrochemistry*, CRC Press, 1997, p. 481–553.