

УДК 544.653.3+546.05

OPERANDO РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ МИКРОТРУБЧАТОЙ МЕМБРАНЫ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ¹

© 2022 г. Б. В. Волошин^{a, b}, Н. В. Булина^a, 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: popov@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 27.10.2020 г.

После доработки 20.08.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

В настоящей работе приведены результаты *operando* высокотемпературных дифракционных исследований функционирующей микротрубчатой (МТ) мембраны состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Проведены синтез образцов LSCF в виде порошков и изготовление микротрубчатых мембран с использованием метода фазовой инверсии. Для нагрева микротрубчатых мембран использовали прямой резистивный нагрев электрическим током. Показано, что внешняя поверхность МТ-мембраны имеет структуру, близкую к структуре порошка LSCF при аналогичной концентрации кислорода в газовой фазе не только в случае, когда питающий газ подается снаружи мембраны, но и когда внешняя поверхность обдувается чистым гелием со скоростью 200 мл/мин.

Ключевые слова: LSCF, катод, перовскиты, кислородный обмен, *operando* РФА

DOI: 10.31857/S0424857022020116

ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные оксиды со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП) находят применение в различных инновационных технологиях [1–3], например сепарации кислорода из воздуха с помощью ион-транспортных мембран, которые легко интегрируются в высокотемпературные процессы: каталитической конверсии природного газа в синтез-газ [4]; окислительного пиролиза метана с получением ацетилена [5]; эффективного сжигания топлива с утилизацией углекислого газа [6], а также конверсии химической энергии топлива в электрическую энергию с помощью твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [7]. Для вышеуказанных технологий, как правило, используются материалы, обладающие высокими транспортными характеристиками и стабильностью в условиях эксплуатации. Соединениями, обладающими такими характеристиками, являются нестехиометрические СКЭП оксиды со структурой кубического перовскита $\text{ABO}_{3-\delta}$.

Известно, что приемлемые для практического использования скорости кислородных потоков, проходящих через кислород-проницаемые мем-

браны, могут быть достигнуты при температурах выше 600°C. Температура мембраны во время реакции поддерживается, как правило, за счет внешнего нагрева и за счет тепла, выделяемого при протекании экзотермических химических реакций.

Недостатками повсеместно используемого внешнего обогрева [8, 9] являются:

1. Дополнительные энергозатраты, расходуемые на обогрев не только реактора, но и газообразных реагентов, протекающих через реактор.

2. Инерционность нагрева, которая затрудняет оперативную регулировку температуры в реакционной зоне, поскольку для регулировки температуры в реакционной зоне требуется определенное время для прогрева источника внешнего обогрева, газообразных реагентов, поступающих в реактор, а затем самой мембраны, что приводит к нестабильной работе.

Очевидно, что использование таких технологических приемов, как рекуперация тепла, надежная термоизоляция реактора, использование термоэлектриков и т.д., позволяет повысить энергоэффективность использования кислород-проницаемых мембран, в том числе в каталитических мембранных реакторах. Однако, это не отменяет поиска других вариантов эффективного нагрева кислород-проницаемых мембран. Ранее

¹ Публикуется по материалам VII Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановка на их основе”, Черногоровка, 2020.

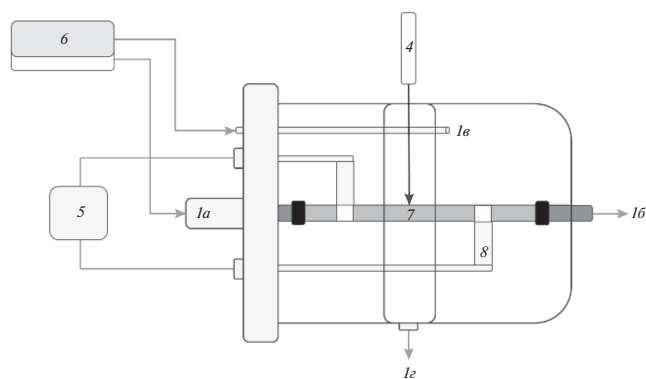


Рис. 1. Схема реактора для *operando* дифракционных экспериментов кислородной проницаемости.

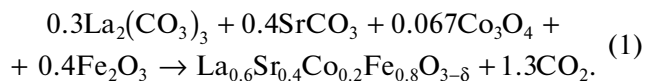
мы показывали возможность нагрева микротрубчатых (МТ) мембран на основе перовскитоподобных оксидов до рабочей температуры путем пропускания через них электрического тока [10–12]. Данный метод является новым и перспективным — он позволяет повысить энергоэффективность, производительность МТ-мембран, оперативность управления температурным режимом. Кроме того, рабочая поверхность мембраны становится доступной для исследований различными методами, такими как рентгенофазовый анализ (РФА) [13], что представляет интерес с точки зрения раскрытия механизма кислородного обмена в перовскитоподобных оксидах.

В качестве объекта исследования было выбрано известное соединение $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), которое, как и многие представители перовскитоподобных оксидов, обладает электронной проводимостью, что дает возможность нагрева материалов на его основе.

Таким образом, в данной работе впервые проведены *operando* высокотемпературные дифракционные исследования функционирующей МТ-мембраны состава LSCF.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения были синтезированы твердофазным методом согласно уравнению реакции:



Стехиометрическую смесь реагентов перемешивали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с ускорением мельющих тел 20 g в течение 30 с с добавлением этилового спирта (1 мл на 1 г смеси) для получения гомогенной смеси. Высушенную смесь прокаливали (кальцинировали) при 900°C в течение 7 ч, затем, предварительно измельчив в ступке, снова гомогенизировали в мельнице.

Полученные порошки спекали ($T = 1300^\circ\text{C}$, скорости нагрева и охлаждения: $V_{\text{нагрева}} = 250^\circ/\text{ч}$, $V_{\text{охлаждения}} = 150^\circ/\text{ч}$) в виде дисков и трубок (внешний диаметр 2.0 мм, внутренний диаметр 1 мм). Диски перемалывали в порошок, который использовали для *in situ* РФА с дальнейшим получением калибровочных данных.

Для проведения *in situ* высокотемпературных рентгеновских исследований применяли дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием позиционно-чувствительного высокоскоростного детектора LynxEye (угол захвата 3°) в геометрии Брегга–Брентано и высокотемпературную камеру НТК-16 (Anton Paar, Австрия). Исследованные температуры: 25, 300, 700–900°C с шагом 100°C (скорость нагрева 60°/мин). Измерения проводили в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ\text{--}70^\circ$ с шагом 0.05° и временем накопления 5 с.

При исследовании *operando* высокотемпературного фазового состояния поверхности МТ-мембран, нагретых при помощи тока, дифрактометр был дополнительно оборудован зеркалом Гёбеля (Bruker, Германия) для создания геометрии “параллельный луч”, позволяющей проводить количественный учет кривизны образца, а также смещения дифракционных пиков, которые возникают при отклонении микротрубок от оси гониометра в процессе их нагрева.

In situ и *operando* эксперименты проводили в смесях азот–кислород со следующими концентрациями кислорода с питающей стороны, %: 0.5, 2.3, 11, 50. Данные концентрации были выбраны для более надежного анализа экспериментальных данных, исходя из возможностей газового смесителя и равной удаленности точек в логарифмической шкале. В качестве газа-носителя использовали гелий марки “А” (парциальное давление кислорода $p\text{O}_2 \sim 10^{-6}$ атм).

Для данного эксперимента был использован реактор, представленный на рис. 1, который был закреплен в дифрактометре Bruker D8, оборудованном зеркалом Гёбеля.

Схема камеры состоит из дюралевого корпуса (1) с патрубками для подачи (1a, 1в) и отвода газов (1б, 1г) внутрь и снаружи МТ, в котором размещены МТ LSCF-мембраны (7). С каждой стороны мембраны вставляли полимерные трубки, а места соединений герметизировали термообжимками. Таким образом обеспечивали герметичность каналов подачи (1a) и отвода газов (1б). Посредством нанесенного токопроводящего покрытия (8), обеспечивали надежный контакт между МТ-мембраной (7) и источником переменного электрического тока (5). С помощью инфракрасного пирометра (4) IMPAC IGA 300 (диапазон рабочих температур 400–1500°C, фокусное расстояние 250 мм, ширина метки 2.0 мм) определяли температуру непосредственно образца с точностью 0.1°.

При помощи регулятора тока (5) производили нагрев образца в мануальном режиме, обеспечивая необходимый температурный режим в ходе эксперимента. Систему обратной температурной связи не удалось подключить ввиду технических ограничений. Регулирование газовых потоков осуществляли при помощи смесителя газов УФ-ПГС-4 (СоЛО, Новосибирск) (6). Прошедший через мембрану кислород регистрировали квадрупольным масс-спектрометром QMS 200.

Для нагрева МТ-мембран использовали переменный (50 Гц) ток, который пропускали непосредственно через мембраны. Использование переменного тока предотвращало поляризацию электродов и электрохимическое разложение СКЭП-оксидов с последующим разрушением мембраны [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения структурных параметров порошка LSCF оксида и сравнения с литературными данными использовали метод порошковой дифрактометрии. Согласно полученным данным (рис. 2), структура LSCF описывается пространственной группой $R-3c$. Полученные результаты совпадают с литературными данными [15].

In situ РФА порошка LSCF был проведен для получения реперных точек при дальнейшем их сопоставлении с результатами *operando* РФА МТ-мембран (табл. 1).

Operando РФА МТ-мембраны LSCF проводили следующим образом. С внешней и внутренней сторон мембраны подавали газы со скоростью 200 и 50 мл/мин соответственно. Было проведено две серии экспериментов в следующем порядке:

1. В первой серии с внешней стороны МТ-мембраны подавали смесь O_2/N_2 (200 мл/мин) с различной концентрацией кислорода и при помощи регулятора тока нагревали мембрану до рабочей температуры. Затем с внутренней стороны подавали гелий.

Следует отметить, что, поскольку сопротивление образца зависит от стехиометрии кислорода в образце, которое в свою очередь является функцией не только температуры, но и парциального давления кислорода над образцом, любое изменение в газовой смеси приводило к изменению температуры образца. Чем выше парциальное давление кислорода, тем больший ток надо задавать на регуляторе для поддержания установленной температуры (по закону Джоуля–Ленца).

2. Во второй серии с внешней стороны МТ-мембраны подавали чистый гелий (200 мл/мин). Затем с внутренней стороны подавали смесь O_2/N_2 (200 мл/мин) с различной концентрацией кислорода. Уменьшали силу пропускаемого тока для предотвращения перегрева образца, дожидаясь

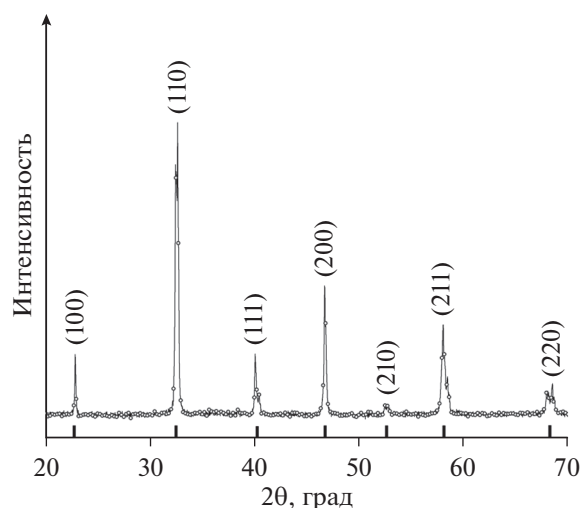


Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа порошка $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$.

лись выхода на постоянную температуру и продолжали эксперимент.

Каждый раз при достижении мембраной равновесия при заданных pO_2 , T (о чем судили по стабилизации температуры и отсутствию изменений в положении рефлексов), производили съемку дифрактограмм в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ с последующим определением структурных параметров с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения “Торас 4.2”. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 3а (первая серия) и рис. 3б (вторая серия).

Как видно из рис. 3, подача смеси с большей концентрацией кислорода на внутреннюю поверхность мембраны (в данном случае, питающую сторону) приводит к закономерному уменьшению параметра ячейки LSCF с внешней стороны мембраны (проницаемая сторона). Интересны следующие наблюдения:

1. Данные по второй серии экспериментов закономерно показали большую чувствительность к изменениям концентрации кислорода, однако,

Таблица 1. Зависимость параметров элементарной ячейки a/b LSCF от температуры и концентрации кислорода

Концентрация кислорода, %	Реперные значения a/b , нм		
	700°C	800°C	900°C
0.5	0.5562	0.5568	0.5582
2.3	0.5561	0.5565	0.5577
11	0.5560	0.5560	0.5574
50	0.5559	0.5558	0.5570

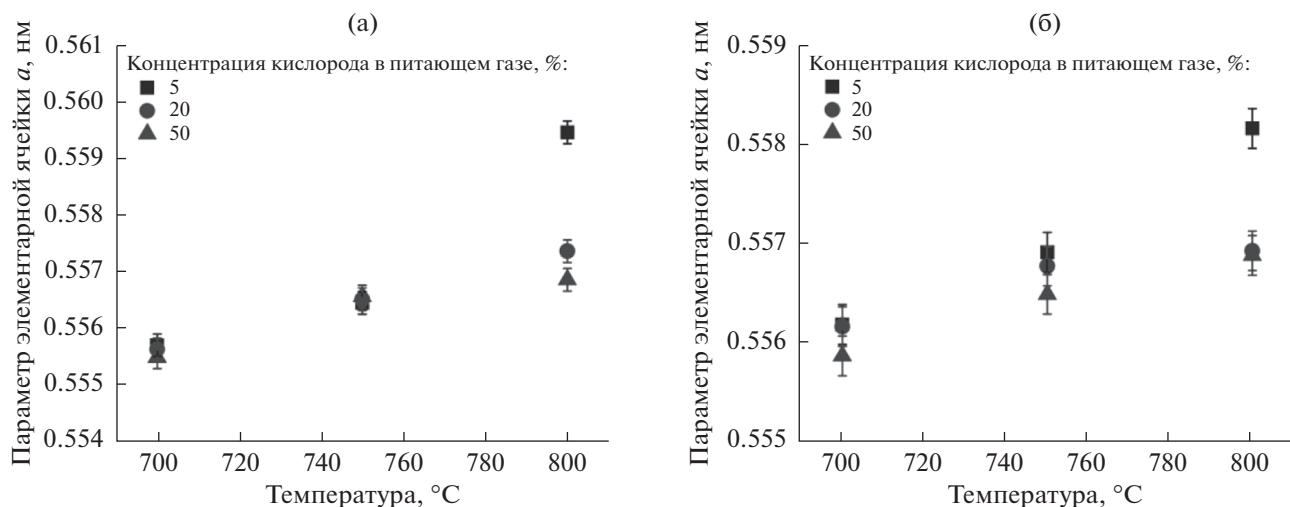


Рис. 3. Первая серия экспериментов (а), где питающий газ подавали внутрь мембраны, и вторая серия экспериментов (б), где питающий газ подавали снаружи мембраны.

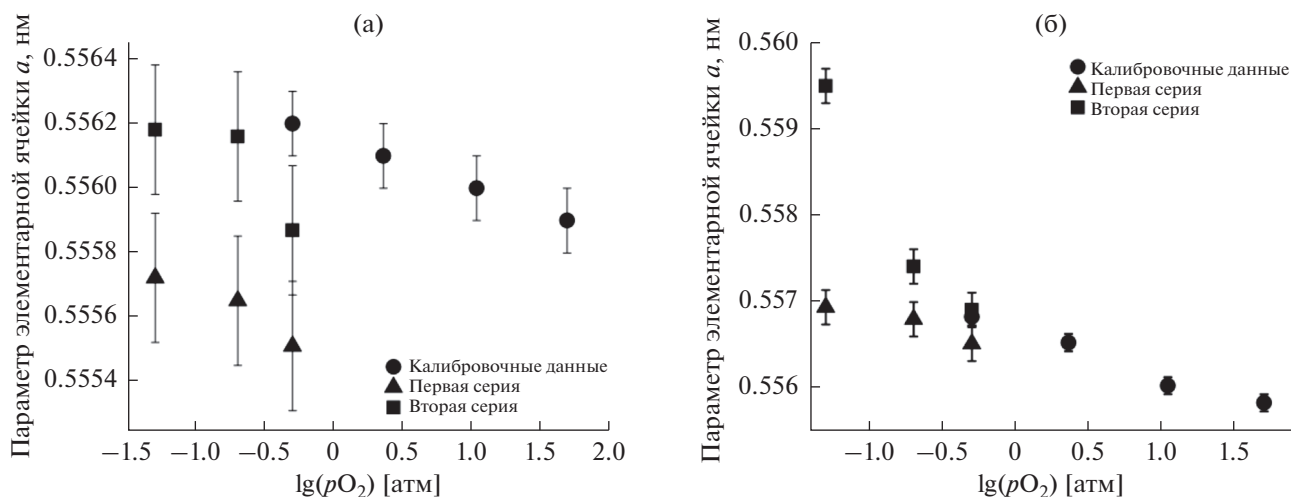


Рис. 4. Сравнение экспериментальных данных: первая серия, вторая серия и калибровочные данные при температуре, $^{\circ}\text{C}$: 700 (а) и 800 (б).

несмотря на то, что в первой серии экспериментов внешнюю поверхность мембраны обдували чистым гелием со скоростью 200 мл/мин, параметр ячейки образца соответствует равновесной концентрации кислорода значительно выше 10^{-6} атм и ближе к концентрации кислорода в питающем газе.

2. При детальном сравнении данных *in situ* и *operando* РФА (рис. 4а, 4б) для каждой температуры отдельно заметно, что количественное совпадение калибровочных данных происходит только во второй серии. Это связано с тем, что состав LSCF хоть и обладает высокой электронной проводимостью, но по значению ионной проводимости уступает большинству популярных мембран-

ных материалов, таких как $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) [8]. В связи с этим равновесное значение параметра решетки на внешней поверхности мембраны заметно ниже по отношению к равновесному параметру при данной концентрации кислорода в питающем газе, хоть и значительно выше по отношению к параметру в чистом гелии.

Таким образом, внешняя поверхность мембраны имеет структуру, близкую (качественно) к структуре порошка LSCF при аналогичной концентрации кислорода в газовой фазе не только в случае, когда питающий газ подается снаружи мембраны, но и когда внешняя поверхность обдувается гелием со скоростью 200 мл/мин. Ранее мы получали похожий результат W-замещенного ко-

бальтита–феррита [13], где чувствительность к изменению концентрации кислорода в системе была значительно выше.

Таким образом, структура материала работающей МТ LSCF-мембраны при фиксированной температуре практически полностью определяется парциальным давлением кислорода с питающей стороны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые проведены *operando* высокотемпературные дифракционные исследования функционирующей микротрубчатой мембраны состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. Были получены образцы LSCF в виде порошков и микротрубчатых мембран. Порошок использовали для получения калибровочных данных методом *in situ* РФА. Микротрубчатые мембраны нагревали при помощи прямого резистивного нагрева электрическим током с целью проведения *operando* рентгенофазового анализа внешней поверхности мембраны. Показано, что внешняя поверхность МТ-мембраны имеет структуру, близкую к структуре порошка LSCF при аналогичной концентрации кислорода в газовой фазе не только в случае, когда питающий газ подается снаружи мембраны, но и когда внешняя поверхность обдувается чистым гелием со скоростью 200 мл/мин.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых МК-550.2020.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pena, M.A. and Fierro, J.L.G., Chemical structure and performance of perovskite oxides, *Chem. Rev.*, 2001, vol. 101, p. 1981.
2. Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J.M., Meulenberg, W.A., Liu, S., and Lin, Y.S., Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Membr. Sci.*, 2008, vol. 320, p. 13.
3. Marques, F.M.B., Kharton, V.V., Naumovich, E.N., Shaula, A.L., Kovalevsky, A.V., and Yaremchenko, A.A.,

Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 1697.

4. Pei, S., Kleefisch, M., Kobylinski, T.P., Faber, J., Udovich, C.A., Zhang-McCoy, V., Dabrowski, B., Balachandran, U., Mieville, R.L., and Poeppel, R.B., Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catal. Lett.*, 1994, vol. 30, p. 201.
5. ten Elshof, J.E., van Hassel, B.A., and Bouwmeester, H.J.M., Activation of methane using solid oxide membranes, *Catal. Today*, 1995, vol. 25, p. 397.
6. Leo, A., Liu, Sh., and Diniz da Costa, J.C., Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 2009, vol. 3, p. 357.
7. Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., and Balani, K., Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review, *Prog. Mater. Sci.*, 2015, vol. 72, p. 141.
8. Shao, Z.P., Yang, W.S., Cong, Y., Dong, H., Tong, J.H., and Xiong, G.X., 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. Membr. Sci.*, 2000, vol. 172, p. 177.
9. Shao, Z.P., Dong, H., Xiong, G.X., Cong, Y., and Yang, W.S., Performance of a mixed-conducting ceramic membrane reactor with high oxygen permeability for membrane conversion, *J. Membr. Sci.*, 2001, vol. 183, p. 181.
10. Popov, M.P., Gainutdinov, I.I., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., New approaches for enhancement of oxygen fluxes on hollow fiber membranes, *Materials Today: Proceedings*, 2017, vol. 4, p. 11381.
11. Popov, M.P., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Direct AC heating of oxygen transport membranes, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 312, p. 73.
12. Popov, M.P., Maslennikov, D.V., Gainutdinov, I.I., Gulyaev, I.P., Zagoruiko, A.N., and Nemudry, A.P., Compact solid oxide fuel cells and catalytic reformers based on microtubular membranes, *Cat. Today*, 2019, vol. 329, p. 167.
13. Popov, M.P., Bychkov, S.F., Bulina, N.V., and Nemudry, A.P., In situ high-temperature X-Ray diffraction of hollow fiber membranes under operating conditions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 39, p. 1717.
14. Kovalev, I., Vorobyev, A., Bagishev, A., Popov, M., Sharafutdinov, M., Titkov, A., Bychkov, S., and Nemudry, A., Direct AC/DC Heating of Oxygen Transport Membranes, *Energies*, 2020, vol. 13, p. 30.
15. Vibhu, V., Yildiz, S., Vinke, I. C., Eichel, R.-A., Basat, J.-M., and de Haart, L.G.J., High performance LSC infiltrated LSCF oxygen electrode for high temperature steam electrolysis application, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 2, p. F102.