

**РАЗРАБОТКА КИСЛОРОДНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ $AFe_{12}O_{19}$
($A=Sr, Ba$) ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССАХ
ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ**

Современная энергетика большинства стран основана преимущественно на потреблении углеводородных ресурсов. В последние годы наметился переход на водородное топливо. Водород является привлекательным благодаря потенциально высокой экологичности и энергоэффективности. Однако водород доступен в ограниченных количествах, а стоимость производства по-прежнему высока. Один из перспективных методов получения водорода путем расщепления воды основан на процессе химического циклирования (CLHG-процесс). Основным функциональным компонентом такого процесса являются кислородные аккумуляторы, которые обладают переменным химическим составом и способны отдавать или поглощать кислород в зависимости от внешних условий. Исследования фундаментальных свойств функциональных материалов, определяющих эффективность CLHG-процесса, а также создание новых кислородных аккумуляторов является актуальной задачей.

Синтез оксидов $SrFe_{12}O_{19}$ и $BaFe_{12}O_{19}$ проводился глицин-нитратным методом. Результаты рентгеновской дифракции свидетельствуют об образовании однофазных оксидов $(Sr, Ba)Fe_{12}O_{19}$ с гексагональной структурой (пр. гр. $P6_3/mmc$). Измерения содержания кислорода в оксидах $(Sr, Ba)Fe_{12}O_{19}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в равновесной с образцом газовой фазе проводили методом кулонометрического титрования.

Полученные данные свидетельствуют о способности $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ отклоняться от кислородной стехиометрии. Ступенчатый характер изотерм предполагает наличия нескольких стадий фазового распада. В случае $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ распад протекает по схеме $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O} \rightarrow \text{Fe}^0$, при этом на каждой стадии разложения присутствует инертная фаза на основе $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$. Для образца $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ фазовое разложение протекает по более сложному пути, что, наиболее вероятно, связано с образованием частиц состава BaFe_2O_4 и других трудно идентифицируемых фаз. Термогравиметрические исследования позволили оценить стабильность порошка оксида $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ в условиях циклических испытаний при поэтапном изменении атмосферы от воздуха до 5 % газовой смеси H_2/Ar и температуре 850 °C (рис. 1). На протяжении 9 окислительно-восстановительных циклов изменение массы и кинетика интеркаляции/деинтеркаляции кислорода для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ оставались постоянными. Оцененная кислородная емкость гексаферрита стронция составила 25 %. В свою очередь, при проведении аналогичных испытаний для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ были выявлены некоторые особенности. А именно, для полного окисления оксида требовалось больше времени на каждый последующий цикл. Это свидетельствует о деградации данного материала, возможно, связанной с процессом спекания частиц порошка, влияющим на кинетику процесса окисления.

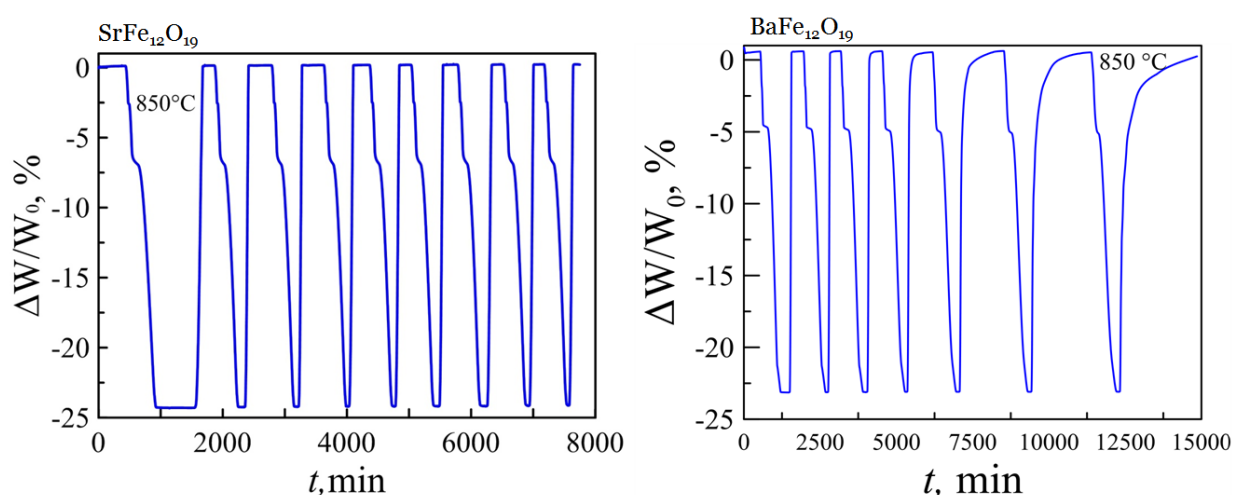


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при окислительно-восстановительном циклировании

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-79-00229.