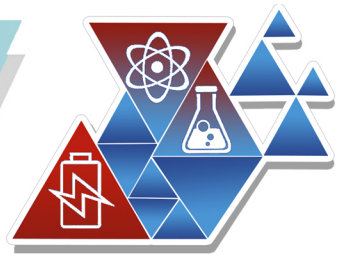


УДК 544.4+544.7+544.34+ 544.43

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНА НА КИНЕТИКУ ОБМЕНА КИСЛОРОДА С $SrFe_{0.2+x}Co_{0.7+y}S_zO_{3-\delta}$

А.В. Ходимчук[1,2*], Д.М. Захаров[1], Н.М. Поротникова[1], A.J. Majewski[3], Э.Х. Курумчин[1]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
[3]University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, UK
*e-mail: A.Khodimchuk@ihte.uran.ru

Сложные оксиды, содержащие переходные металлы, такие как Fe и Co, и обладающие смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, являются объектами активных исследований, что связано с перспективами их применения в качестве материалов кислородпроводящих мембран, сенсоров, электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и электролизёров.

Кобальтито-ферриты стронция $SrFe_xCo_{1-x}O_{3-\delta}$ со структурой перовскита обладают хорошей устойчивостью к изменению температуры и давления кислорода, высоким уровнем как электронной, так и кислород-ионной проводимости. Однако тенденция к упорядочению кислородных вакансий отрицательно сказывается на структурной стабильности оксидов и их проводимости. В пределе $\delta \rightarrow 0{,}5$ $SrFeO_{3-\delta}$ претерпевает фазовое превращение кубической структуры в орторомбическую при температурах ниже 870 °C. Предотвратить переход можно частичной заменой кобальта на катионы переходных металлов. Считается, что сохранение кубического кристаллического каркаса перовскита связано с подавлением упорядочения кислородных вакансий при случайном распределении легирующих катионов [1–3].

Недавно был предложен другой подход модификации материалов на основе $SrFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ и стабилизации кубической структуры: введением сульфатных оксианионов $(SO_4)^{2-}$. Слэйтер с соавторами [4–6] использовал оксианнионное допирование сложных оксидов путем введения в их структуру карбонатов, боратов, нитратов, сульфатов и фосфатов. Обнаружено, что оксианионное допирование приводит к стабилизации структуры перовскита, повышению электронной и кислород-ионной проводимостей и удельных характеристик электрода. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в последнее время в изучении и интерпретации свойств смешанных проводников на основе кобальтито-ферритов стронция, в литературе практически отсутствует информация о подвижности кислорода этих оксидных материалов. В связи с этим, целью настоящей работы является исследование кинетики и механизма активации кислорода оксидов $SrFe_{0.2+x}Co_{0.7+y}S_zO_{3-\delta}$ ($0 \le x, y, z \le 0{,}05$) методом импульсного изотопного обмена кислорода.

Синтез порошков оксидов $SrFe_{0.25}Co_{0.75}O_{3-\delta}$, $SrFe_{0.25}Co_{0.7}S_{0.05}O_{3-\delta}$ и $SrFe_{0.2}Co_{0.75}S_{0.05}O_{3-\delta}$ проводили методом твердофазного синтеза с использованием $SrCO_3$, Fe_2O_3, Co_3O_4 и $(NH_4)_2SO_4$ в качестве исходных реагентов. Полученные порошки измельчали в планетарной мельнице и нагревали до 1050 °C в течение 4 часов. Окончательный обжиг порошков после повторного измельчения проводили при температуре 1100 °C в течение 4 часов на воздухе. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ полученных порошков проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200V в CuKα-излучении в интервале углов 20 °< 2θ <80 ° с шагом 0,02 ° при комнатной температуре на воздухе. Структурный анализ рентгенограмм методом Ритвелда показал, что дифрактограммы полученных порошков хорошо обрабатываются в рамках кубической кристаллической решетки с пространственной группой *Fm*-3*m*. Обнаружено наличие пиков примесной фазы в виде оксида кобальта, содержание которой является незначительным – 2,4 % (Рис. 1). Известно, что для кобальтитов стронция термодинамически стабильным состоянием является образование небольшого количества оксида кобальта [7–9].

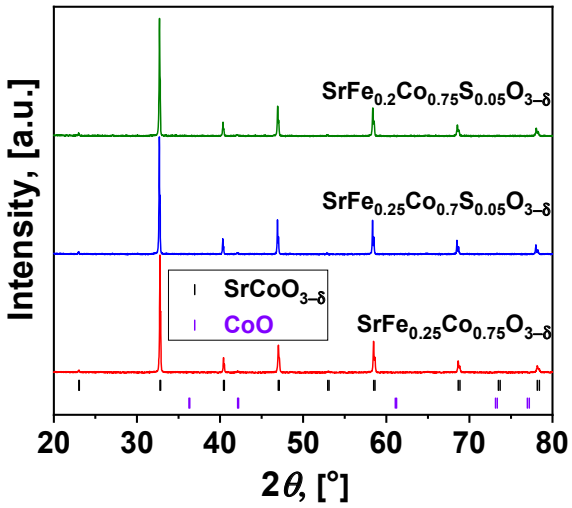


Рисунок 1. Рентгенограммы порошков SrFe0.25Co0.75O3–δ, SrFe0.25Co0.7S0.05O3–δ и SrFe0.2Co0.75S0.05O3–δ.

Удельную площадь поверхности исследуемых образов определяли на приборе СОРБИ N4.1 методом низкотемпературной адсорбции азота. Она составила 1,99 ± 0,05 м^2/г, 2,39 ± 0,08 м^2/г и 2,6 ± 0,06 м^2/г для оксидов $SrFe_{0.25}Co_{0.75}O_{3-\delta}$, $SrFe_{0.25}Co_{0.7}S_{0.05}O_{3-\delta}$ и $SrFe_{0.2}Co_{0.75}S_{0.05}O_{3-\delta}$, соответственно.

Наличие серы в образцах $SrFe_{0.25}Co_{0.7}S_{0.05}O_{3-\delta}$ и $SrFe_{0.2}Co_{0.75}S_{0.05}O_{3-\delta}$, согласно заданному при синтезе составу, было подтверждено методом атомно-эмиссионного спектрального анализа на оптическом эмиссионном спектрометре с индук-

тивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV и методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света на рамановском микроскопе-спектрометре U 1000.

Исследование кинетики и механизма взаимодействия кислорода газовой фазы с порошками оксидов $SrFe_{0.2+x}Co_{0.7+y}S_zO_{3-\delta}$ ($0 \le x, y, z \le 0{,}05$) проводили методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопнообогащенной смеси в температурном диапазоне 300–900 °C в токе смеси $^{18}O_2/N_2$ при парциальном давлении кислорода 21,3 кПа. Скорости потока газовой смеси $^{18}O_2/N_2$ составляли 3,6 и 4,0 л/ч.

Температурные зависимости доли изотопа кислорода ^{18}O (α) и концентраций молекул кислорода $^{16}O_2$, $^{16}O^{18}O$ и $^{18}O_2$ в газовой фазе для образцов $SrFe_{0.25}Co_{0.75}O_{3-\delta}$, $SrFe_{0.25}Co_{0.7}S_{0.05}O_{3-\delta}$ и $SrFe_{0.2}Co_{0.75}S_{0.05}O_{3-\delta}$, полученные при скорости потока газа-носителя 3.6 л/ч, представлены на Рис. 2.

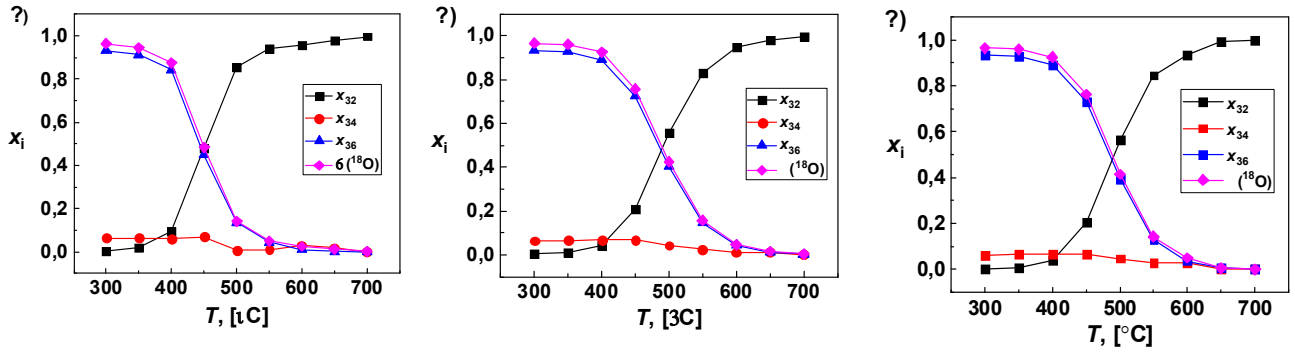


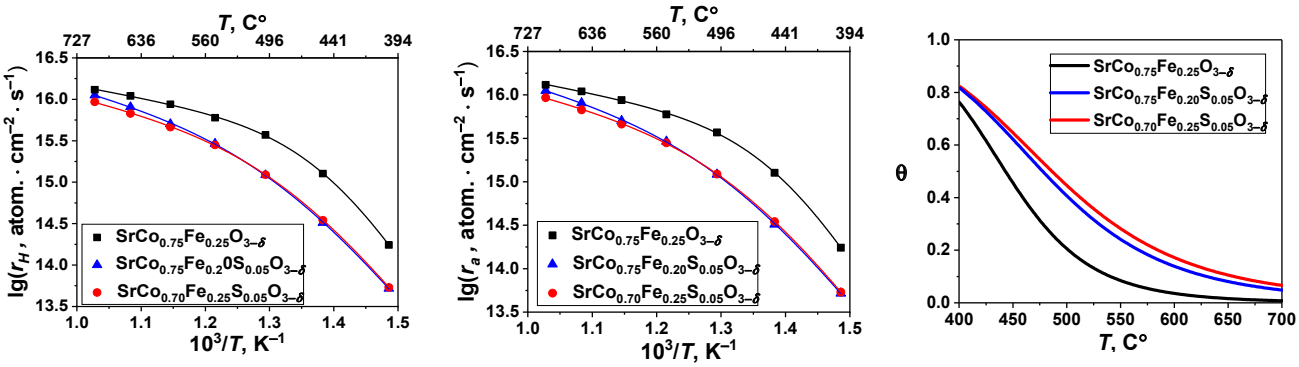
Рисунок 2. Температурные зависимости доли изотопа кислорода 18O и концентраций молекул кислорода 16O2, 16O18O и 18O2 в газовой фазе для образцов а) SrFe0.25Co0.75O3–δ, б) SrFe0.25Co0.7S0.05O3–δ и в) SrFe0.2Co0.75S0.05O3–δ.

Анализ температурных зависимостей доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе показал, что для всех исследуемых оксидов процесс изотопного обмена кислорода начинается в интервале температур 450–500 °C. Видно, что образец $SrFe_{0.25}Co_{0.75}O_{3-\delta}$ проявляет повышенную активность по отношению к реакциям межфазного обмена кислорода даже при достаточно низкой температуре в сравнении с порошками, содержащими сульфатные оксианионы.

Обработка экспериментальных данных в рамках теории трёх типов обмена показывает, что скорость-определяющей стадией межфазного обмена кислорода для всех исследованных оксидов является реакция диссоциативной адсорбции O_2.

Температурные зависимости скорости межфазного обмена кислорода (r_H) и диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) для всех исследуемых составов имеют неаррениусовский вид (см. рис. 3 (а) и (б)). Обнаружено, что введение сульфат-

иона в решетку оксидов приводит к снижению скорости диссоциативной адсорбции кислорода в интервале температур 450–500 °C. Для объяснения природы полученных температурных зависимостей нами была предложена модель, учитывающая температурную зависимость степени покрытия поверхности оксидов адсорбатом с использованием классической модели Лангмюра для случая диссоциативной адсорбции двухатомных молекул. Результаты обработки температурных зависимостей r_a и r_H в рамках данной модели, представлены на Рис. 3 (а) и (б) в виде линий, а рассчитанные по результатам обработки температурные зависимости степени покрытия для всех исследованных составов представлены на Рис. 3 (в). Видно, что полученные экспериментальные данные хорошо описываются в рамках предложенной модели.



(а) (б) (с)

Рисунок 3. Температурные зависимости а) скорости межфазного обмена кислорода (r_H), б) скорости диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) (точки-эксперимент, линии – обработка с учетом степени покрытия поверхности адатомами кислорода), в) степени покрытия поверхности оксидов адатомами кислорода (θ) для оксидов $SrFe_{0.25}Co_{0.75}O_{3-\delta}$, $SrFe_{0.25}Co_{0.7}S_{0.05}O_{3-\delta}$ и $SrFe_{0.2}Co_{0.75}S_{0.05}O_{3-\delta}$ при парциальном давлении кислорода 21,3 кПа.

Обнаружено, что допирование оксидов сульфат-ионом приводит к увеличению степени покрытия поверхности кислородом (θ), вследствие возрастания равновесной концентрации адсорбированных атомов кислорода (адатомов). Таким образом, уменьшение скорости межфазного обмена и диссоциативной адсорбции кислорода при введении сульфат-иона в решетку оксидов, может быть обусловлено снижением количества вакантных адсорбционных центров поверхности оксида.

Аттестацию образцов выполняли на оборудовании ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания ИВТЭ УрО РАН #122020100324-3.

Список литературы

1. *Kharton V., Kovalevsky A., Tsipis E. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2002. V. 7. P. 30–36.
2. *Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Lakhtin A.A et al.* // Journal of Solid State Chemistry. 2002. V. 167(1). P. 203–213.
3. *Kharton V.V., Shaula A.L., Snijkers F.M.M. et al.* // Journal of Membrane Science. 2005. V. 252(1–2). P. 215–225.
4. *Porras-Vazquez J.M., Smith R.I., Slater P.R.* // Journal of Solid State Chemistry. 2014. V. 213. P. 132–137.
5. *Porras-Vazquez J.M., Slater P.R.* // Fuel Cells. 2012. V. 12. P. 1056–1063.
6. *Porras-Vazquez J.M., Pike T., Hancock C.A. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 11834–11841.
7. *de la Calle C., Alonso J.A., Fernández-Díaz M.T.* // Zeitschrift für Naturforschung B. 2014. V. 63(6). P. 647–654.
8. *Cascos V., Alonso J.A., Fernández-Díaz M.T.* // Materials. 2016. V. 9(7). P. 579.
9. *Verma A.K., Mahato D.K.* // Journal of Applied Physics. 2022. V. 14(3). P. 25–28.