

А.П. Немудрый

ИХТТМ СО РАН, 630090 г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Perovskites with mixed conductivity as nanostructured ferroelastics

A.P. Nemudry

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, 630090, Novosibirsk, Kutateladze 18

e-mail: nemudry@solid.nsc.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.8

Перовскитоподобные оксиды со смешанной ионной (кислородной) и электронной проводимостью (СИЭП) являются перспективными материалами для создания кислород проницаемых мембран, селективных сорбентов, электродных материалов для твердооксидных топливных элементов и т.д. [1]. На сегодняшний день лучшими транспортными свойствами обладают нестехиометрические кубические перовскиты. Исходными материалами, составляющими основу разнообразия кубических перовскитов, являются кобальтит и феррит стронция: $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (SC) и $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (SF). Необходимость использования СИЭП перовскитов на основе SC и SF в различных технологических процессах требует целенаправленной модификации их функциональных свойств, в том числе дальнейшего повышения устойчивости в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода и содержащей CO_2 , подавления фазового перехода («перовскит-браунмиллерит» в SC и SF, которые разрушают материалы в условиях эксплуатации и снижают потоки кислорода. Для целенаправленного воздействия на функциональные свойства СИЭП перовскитов на основе SC и SF необходимо учитывать принадлежность кобальтита и феррита стронция (и их производных) к классу сегнетоэластиков, что предполагает двойникование в ходе фазовых превращений «перовскит-браунмиллерит» (с изменением точечной симметрии), при этом двойники могут переориентироваться под действием внешних нагрузок [2].

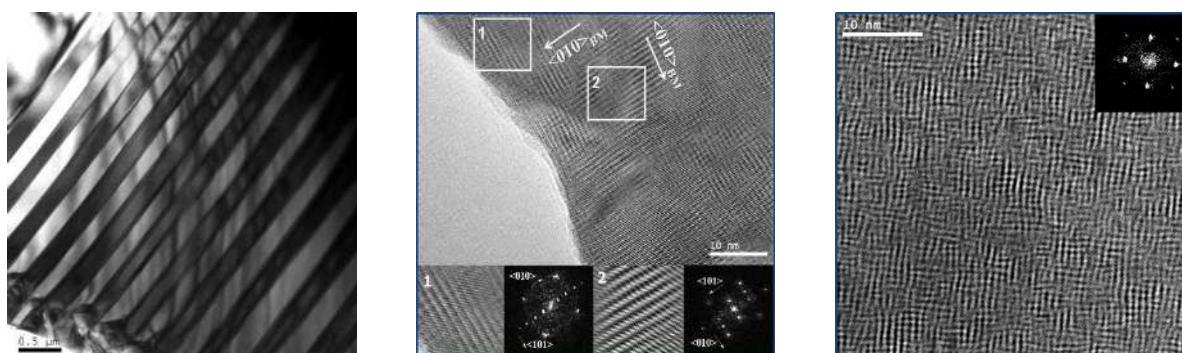


Рисунок 1 – Зависимость размера 90° двойников $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ от концентрации (x) допанта (Ta), x=0; 0.07; 0.1.

В работе показано, что допирование сегнетоэластичных перовскитов на основе SC и SF высокозарядными сегнетоактивными катионами Nb/Ta (V) и Mo/W (VI) приводит к уменьшению размеров двойников от сотен микрон до нанометров (рис. 1). Это приводит к размытию фазовых переходов (рис. 2) и улучшению транспортных характеристик.

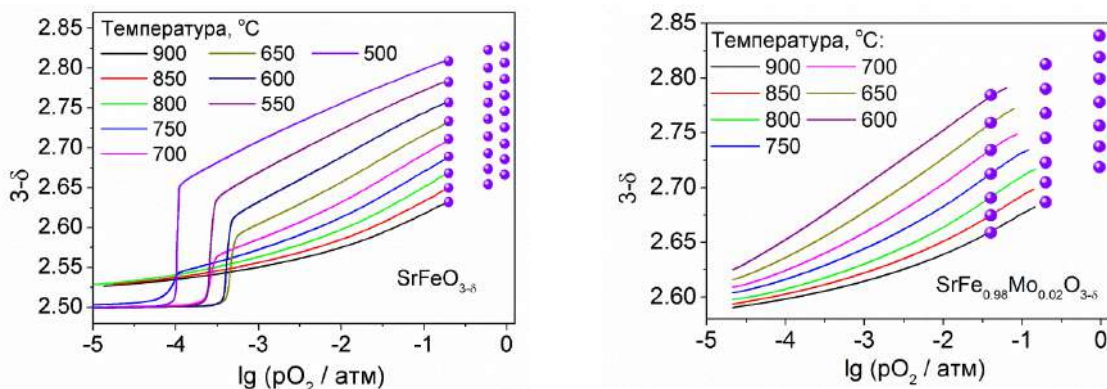


Рисунок 2 – Размытие фазового перехода перовскит-браунмиллерит при допировании SF 2% Mo.

Одновременно допирование высокозарядными катионами позволяет: (1) повысить химическую стабильность материалов при низком pO_2 за счет стабильной степени окисления допанта (V, VI); (2) поддерживать высокие потоки кислорода за счет наноструктурирования перовскитного материала (рис. 3); (3) уменьшить деградацию мембранных материалов в атмосфере CO_2 за счет кислотных свойств высокозарядных катионов (рис. 4);

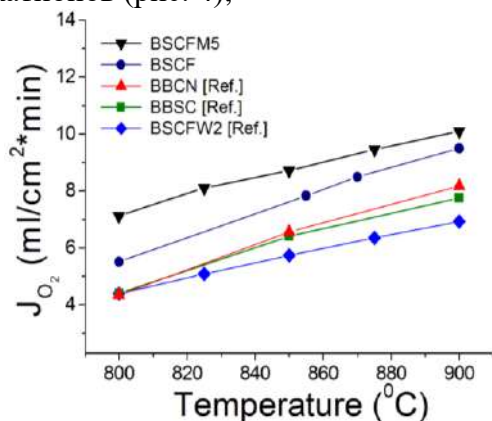


Рисунок 3 – Температурная зависимость потоков кислорода через микротрубчатые мембраны на основе перовскита BSCF, допированного Mo/W, в аналогичных условиях ($J_{He} = 90 \text{ mL/min}$, $P_1 = 0.21 \text{ atm}$):

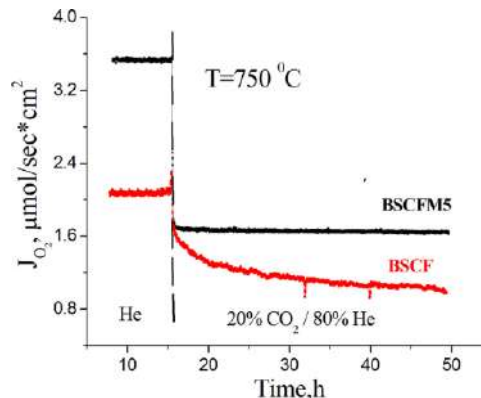
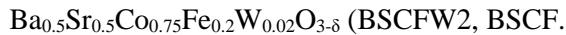
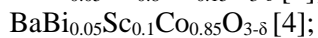
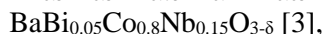
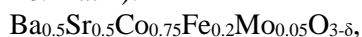


Рисунок 4 - Зависимость от времени потоков кислорода через полволоконные мембраны BSCFM5 и BSCF в присутствии CO_2 при $750^\circ C$.

(4) повысить электронную проводимость СИЭП оксидов при низком pO_2 путем стабилизации степени окисления (II) для В-катионов ($V=Co, Fe$); (5) катализировать процессы, например, превращения метана в синтез-газ и димеризации в этан непосредственно на поверхности кислород-проницаемых мембран

Литература

- [1] M.A. Pena, J.L.G Fierro. "Chemical structure and performance of perovskite oxides", *Chem. Rev.*, vol.101, 1981-2017, (2001).
- [2] E.K. Salje, "Phase transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals", Cambridge University Press, 199.
- [3] Z. Wang, Y. Kathiraser, T. Soh, S. Kawi, "Ultra-high oxygen permeable BaBiCoNb hollow fiber membranes and their stability under pure CH_4 atmosphere", *J. Membr. Sci.* vol. 465, 151–158, (2014).

[4] J. Sunarso, S. Liu, Y.S. Lin, D. da Costa, “*High performance BaBiScCo hollow fibre membranes for oxygen transport*”, *Energy Environ. Sci.* vol.4, 2516–2519, (2011).