

УДК 54-31+666.654

ОСОБЕННОСТИ КОБАЛЬТИТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРА ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА

© 2025 М. С. Пайзуллаханов^{1,*}, О. Р. Парпиев¹, Ф. Н. Эрназаров¹,
Н. Х. Каршиева¹, О. Н. Рузимурадов^{1,2}, О. А. Шилова³

¹ Институт материаловедения Академии наук Республики Узбекистан,
100084, Узбекистан, Ташкент, ул. Чингиза Айтматова, 2Б

² Туринский политехнический университет,
100095, Узбекистан, Ташкент, ул. Малая Кольцевая, 17

³ Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

* e-mail: fayz@bk.ru

Поступила в редакцию 25.10.2023

После доработки 20.12.2024

Принята к публикации 27.02.2025

Исследованы анион-дефицитные структуры на основе состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, синтезированные из расплава в солнечной печи в потоке концентрированного солнечного излучения плотностью 100–200 Вт/см². Брикеты в виде таблеток на основе стехиометрической смеси карбонатов и оксидов соответствующих металлов ($\text{SrCO}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) расплавлялись на фокальной зоне Большой солнечной печи. Капли расплава стекали в воду, охлаждаясь со скоростью 10^3 град/с. Отливки измельчали до тонины 63 мкм, сушили при 400 °C, формировали в таблетки (образцы) диаметром 20 мм и высотой 10 мм. Образцы материала спекали в интервале температур 1050–1250 °C. На образцах изучали структуру, водопоглощение и деструкцию в среде углекислого газа. Кристаллическая решетка материала имела структуру перовскита с параметром элементарной ячейки $a = 4.04$ Å. Образцы материала показали стойкость к воздействию паров воды. Наблюдаемые значения структурных параметров свидетельствуют о том, что материал состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.78}$ может быть использован в качестве катализатора генерации водорода и синтез-газа посредством риформинга и окисления метана.

Ключевые слова: синтез из расплава, концентрированный поток, генерация водорода, синтез-газ, перовскитные каталитические структуры

DOI: 10.31857/S0132665125010081, **EDN:** EAWNZF

ВВЕДЕНИЕ

В фундаментальной триаде “состав–структура–свойства” можно проследить проявление уникальных свойств (высокотемпературная сверхпроводимость, магнитосопротивление, сегнетоэлектричество, каталитическая активность) материалов со структурой перовскита ABO_3 [1–5]. Благодаря этому такие материалы широко используются в различных перспективных областях [6–8]. Например, при получении синтез-газа [9–10].

Из класса перовскитов можно выделить анион-дефицитные структуры $\text{ABO}_{3-\delta}$ с переходными металлами в В-позициях (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Особенностью таких структур, например $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, является смешанная кислородно-электронная проводимость, что позволяет использовать их в качестве кислородно-обратимых ($\text{ABO}_{3-\delta} + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{ABO}_3$) электродных материалов, заменяющих дорогостоящую платину в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ).

Кислород проницаемые мембранные, представляют большой интерес как удешевляющие процесса получения синтез-газа и сорбенты со 100% селективностью по кислороду [11–15]. Интерес к материалам этого класса особо возрастает в условиях бурно развивающейся водородной энергетики [16, 17]. Однако этот материал хорошо взаимодействует с углекислым газом и разлагается на карбонаты и оксины, что ограничивает его применимость [18]. Перовскиты используются в твердооксидных топливных элементах для преобразования химической энергии в электричество. При этом такие устройства имеют высокий КПД (более 80%) и очень низкий уровень выбросов вредных газов, с высокой эффективностью, низким уровнем выбросов и топливной гибкостью. Кроме того, перовскиты успешно применяются в мембранных реакторах на основе кислород проводящих мембран. Такие устройства совмещают разделение и химические реакции в одном блоке [19].

В работе [20] показано, что кислород проводящие материалы на основе фосфогипса значительно повышают эффективность получения обогащенного водородом синтез-газа (установлено 72.51%) при температуре реакции около 1023 К.

В данной работе исследовался материал состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, синтезированного на солнечной печи.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Концентрированный поток солнечного излучения посредством зеркально концентрирующих систем широко используется для нагрева, обработки и плавления большого круга материалов. Например, Большая солнечная печь (БСП) тепловой мощностью 1 МВт недавно использовалась для извлечения металлов из промышленных отходов [21], водорода из воды [22]. Технологические возможности БСП также использовались для синтеза высокотемпературных материалов [23].

Из смесей оксидов железа и кобальта с карбонатами бария и стронция $\text{BaCO}_3 + \text{SrCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3$ в стехиометрическом соотношении после измельчения (63 мкм) и формования методом полусухого прессования (100 МПа) изготавливали образцы в виде цилиндра $\varnothing 20$ мм, которые устанавливали на водоохлаждаемую плавильную установку, расположенную в фокальной плоскости солнечной печи. На образец направляли концентрированный поток солнечного излучения с плотностью порядка $Q = 150 \text{ Вт}/\text{см}^2$. Это значение плотности потока по закону Стефана Больцмана

$$T = \sqrt[4]{Q/\varepsilon\sigma},$$

где Q – плотность потока концентрированного потока солнечного излучения, $250 \text{ Вт}/\text{см}^2$, ε – коэффициент излучения, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/\text{м}^2\text{K}$ – постоянная Больцмана, соответствует температуре нагретого тела 2200 К. При этой температуре образец плавится, а капли расплава падают в воду и охлаждаются со скоростью 10^3 град/с. Такие условия охлаждения позволяли зафиксировать высокотемпературные структурные состояния материала.

Капли расплава, погруженные в воду, раскалывались на мелкие стекловидные частицы произвольной формы. Закаленный в воду расплав измельчали до крупности 60 мкм и формовали в цилиндры диаметром 8 мм и высотой 2 мм. Цилиндрические образцы спекали при разных температурах.

Рентгенофазовый анализ образцов полученных материалов проводили на дифрактометре Panalytical Empyrean с программным обеспечением в геометрии отражения Брэгга–Брентано с $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучением ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Данные были получены между 10 и 64° с шагом 0.5° .

Для изучения морфологии и микроструктурных особенностей образцов материалов использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Термогравиметрические (ТГ) кривые были получены на приборе TG50 либо на воздухе при скорости нагревания $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с использованием примерно 50 мг образца.

Температурный коэффициент теплового расширения измеряли на катетометре в диапазоне температур 300–1250 К. Электрическое сопротивление измеряли четырех-контактным методом в интервале температур 300–1300 К.

Каждая плотность образцов составляла $4.74 \text{ г}/\text{см}^3$ при нормальных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами были изучены структуры перовскитов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированные из расплава в солнечной печи.

Рентгенограмма образца материала состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.78}$, полученного синтезом из расплава на солнечной печи, показана на рис. 1.

Анализ рентгенограмм показал, что полученный материал заданного состава имеет кубическую структуру с параметром решетки $a = 4.04 \text{ \AA}$ пространственной группы $\text{Pm}3\text{m}$.

Также выявлено, что для таких структур характерна значительная стехиометрия по кислороду. Оцененная область гомогенности полученных сложных составов $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ лежит в интервале $x = 0.0–0.7$. Средний размер кристаллитов полученных материалов составляет 25–35 мкм.

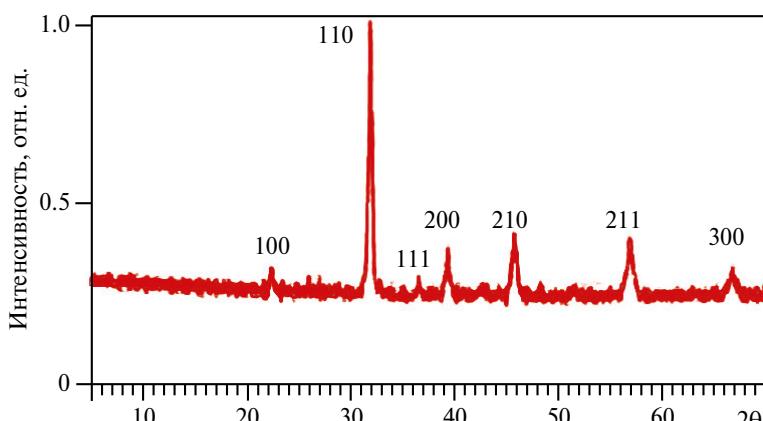


Рис. 1. Рентгенограмма образца материала состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.78}$, полученного синтезом из расплава на солнечной печи.

Далее нами изучен материал состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.78}$, как наиболее оптимальный по отношению структуры. На рис. 2 и 3 приведены зависимости усадки и кажущейся плотности материала от температуры спекания.

Как видно из рис. 2 и 3, при повышении температуры спекания керамики наблюдается увеличение усадки и кажущейся плотности.

На рис. 4 и 5 приведены зависимости электрического сопротивления и водопоглощения образца материала от температуры спекания.

Как видно из рис. 4, с ростом температуры наблюдается возрастание электрического сопротивления, т. е. образцы материала демонстрируют полупроводниковый характер с электронным механизмом проводимости, в то время как повышение температуры спекания керамики до 1200°C вызывает уменьшение водопоглощения.

На рис. 6 приведена микроструктура образца материала, спеченного при 1100 и 1250°C . Из рис. 6 видно, что средний размер кристаллитов зерен составляет $30\text{--}40$ мкм. Причем зерна имеют форму преимущественно сферолитов и искривленных цилиндров.

На рис. 7 приведена температурная зависимость электрической проводимости образца материала, спеченного при 1250°C . Как видно, электрическая проводимость на постоянном токе увеличивается с повышением температуры. Можно

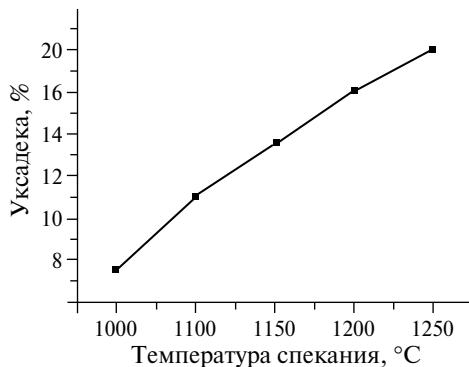


Рис. 2. Зависимость усадки от температуры спекания.

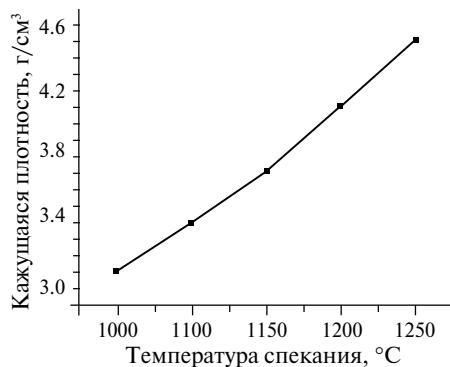


Рис. 3. Зависимость плотности от температуры спекания.

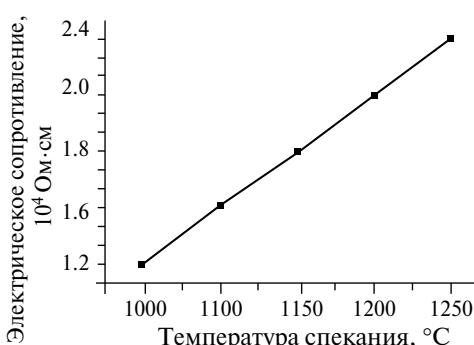


Рис. 4. Зависимость электрического сопротивления от температуры спекания.

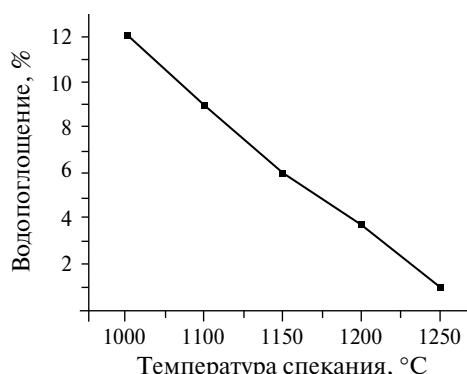


Рис. 5. Зависимость водопоглощения от температуры спекания.

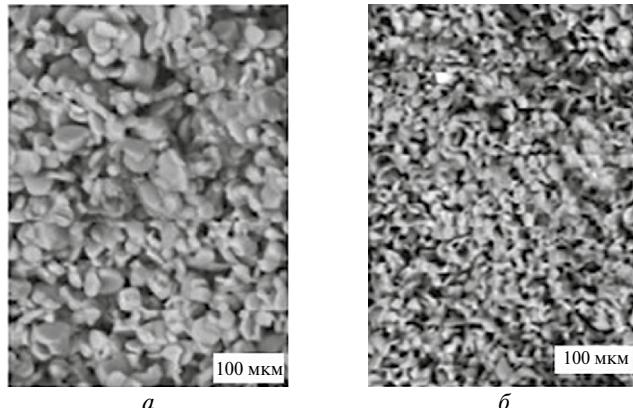


Рис. 6. Микроструктура образца материала состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.78}$, спеченного при 1100°C (a) и 1250°C (б).

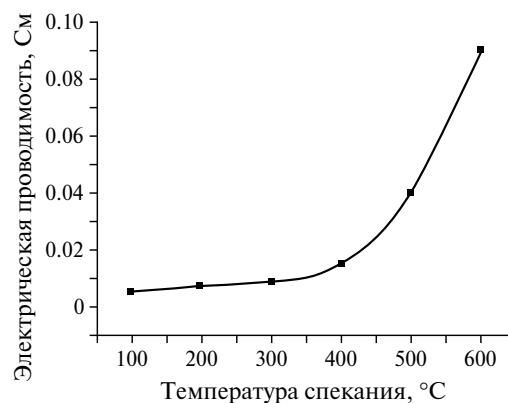
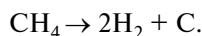


Рис. 7. Температурная зависимость электрической проводимости образца, спеченного при 1250°C .

предположить, что механизм электрической проводимости связан с прыжками поляронов. По-видимому, при достаточно большой тепловой энергии электроны пересекают барьер и участвуют в прыжках. С одной стороны, с увеличением температуры скорость успешных прыжков увеличивается, что, в свою очередь, приводит к увеличению проводимости [23]. С другой стороны, повышение температуры также стимулирует увеличение количества вакансий, которые априори ответственны за увеличение проводимости по модели скачкообразной релаксации [24].

Согласно работам [23, 24], механизм электрической проводимости перовскитового материала состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.78}$ является электронным и связан с прыжками поляронов.

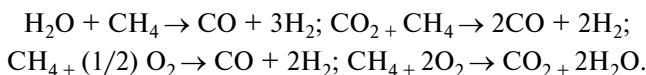
Как показывает анализ данных [25], добавка водорода в топливные смеси способна существенно повысить КПД двигателей внутреннего сгорания, снизить химический недожог и уменьшить содержание вредных примесей в отходящих газах. В этом отношении перспективной технологией, позволяющей получать водородсодержащее топливо с высокой концентрацией водорода без примесей оксидов углерода, является каталитический пиролиз углеводородов



Пиролиз проводят с использованием проточной каталитической установки Autoclave Engineers BTRS-Jn в трубчатом металлическом реакторе при температуре процесса 675 °C и давлениях 1 и 5 атм.

Из приведенной реакции видно, что помимо водорода в ходе данного процесса образуется также углерод. По всей видимости, получаемый при этом углерод представляет собой нановолокнистый продукт с уникальными физико-химическими свойствами [26].

Следуя выводам работ [25, 26], можно предположить, что состав $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.78}$ может быть использован как катализатор при получении водорода посредством риформинга и окислении метана:



Предварительные опыты получения синтез-газа показали, что перовскитные структуры композиции по эффективности не уступают фосфогипсу. Однако реализация таких подходов требует разработки и создания специального оборудования, позволяющего контролировать потоки газов и воды в реакционную камеру, облучаемой концентрированным потоком солнечного излучения высокой плотности [27, 28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом синтеза из расплава на солнечной печи в потоке концентрированного солнечного излучения плотностью 100–200 Вт/см² могут быть получен материал с кубической структурой $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.78}$ с параметром элементарной ячейки $a = 4.04 \text{ \AA}$.

Показано, что такой материал проявляет стойкость к воздействию водяных паров, имеет низкое водопоглощение.

Выявлено, что механизм электрической проводимости перовскитового материала состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.78}$ является электронным и связан с прыжками поляронов.

Сделано предположение о том, что $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.78}$ может быть использован как катализатор при получении водорода посредством риформинга и окислении метана.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Министерству инновационного развития Республики Узбекистан за финансовую поддержку исследований в рамках грантов AL-4821023123 и IL-4821091562.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pena M.A., Fierro J.L.G.* Chemical structures and performances of perovskite oxides// Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1981–2017.
2. *Goodenough J.B.* Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites // Reports on Progress in Physics. 2004. V. 67. P. 1915–1993.

3. Yang J.B., Kim J., Woo Y.S., Kim C.S., Lee B.W. Magnetoresistance in double perovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 310. P. 664–665.
4. Burns G., Dacol F. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ // Solid State Common. 1983. V. 48. P. 853–856.
5. Kharton V.V., Patrakeev M.V., Waerenborgh J.C., Sobyanyin V.A., Veniaminov S.A., Yaremenchenko A.A., Gaczynski P., Belyaev V.D., Semin G.L., Frade J.R. Methane oxidation over perovskite-related ferrites: Effects of oxygen nonstoichiometry // Solid State Sciences. 2005. V. 7. P. 1344–1352.
6. Sharma S., Tomar M., Kumar A., Puri N.K., Gupta V. Photovoltaic effect in $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ multilayer structure fabricated by chemical solution deposition technique // Journal of Physics and Chemistry. 2016. V. 93. P. 63–67.
7. Zhang J., Gao X., Deng Y., Zha Y., Yuan C. Comparison of life cycle environmental impacts of different perovskite solar cell systems // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2017. V. 166. P. 9–17.
8. Vassilakopoulou A., Papadatos D., Koutselas I. Light emitting diodes based on blends of quasi-2D lead halide perovskites stabilized within mesoporous silica matrix // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. V. 249. P. 165–175.
9. Alderman N.P., Peneau V., Viasus C.J., Korobkov I., Vidjayacoumar B., Albahilyb Kh., Gambarotta S. Syn-gas from waste: the reduction of CO_2 with H_2S // React. Chem. Eng. 2019. № 4. P. 763–771.
10. Kalyani V. Jangam, Anuj S. Joshi, Yu-Yen Chen, Shailaja Mahalingam, Ashin A. Sunny, Liang-Shih Fan. Synergistic decomposition of H_2S into H_2 by Ni_3S_2 over ZrO_2 support via a sulfur looping scheme with CO_2 enabled carrier regeneration // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 426, P. 176–182.
11. Bouwmeester H.J.M., Burggraaf A.J. Dense ceramic membranes for oxygen separation // In: Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M. (Eds.). The CRC Handbook of Solid State Electrochem. CRC Press. 1997. P. 481–553.
12. Tang M., Xu L., Fan M. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: a review // Applied Energy. 2015. V. 151. P. 143–156.
13. Teraoka Y., Zhang H., Furukawa S., Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides // Chem. Lett. 1985. V. 14. P. 1743–1749.
14. Shao Z., Yang W., Cong Y., Dong H., Tong J., Xiong G. 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. Membrane Sci. 2000. V. 172. P. 177–188.
15. Chang X.F., Zhang C., He Y.J., Dong X.L., Jin W.Q., Xu N.P. A comparative study of the performance of symmetric and asymmetric mixed – conducting membranes // Chin. J. Chem. Eng. 2009. V. 17. P. 562–570.
16. Bouwmeester H.J.M., Burggraaf A.J. Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separator. In: Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M., Eds. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, CRC Press, New York, 1997. P. 481–553.
17. Mingchen Tang, Long Xu and Maohong Fan. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review // Applied Energy. 2015. Vol. 151. Iss. C. P. 143–156.
18. Zeng Q., Zuo Y., Fan C., Chen C. CO_2 -tolerant oxygen separation membranes targeting CO_2 capture application // J. Membrane Sci. 2009. V. 335. P. 140–144.
19. Salwa Hashim, Na Zhu, Wei Zhou. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review // Progress in Energy and Combustion Science. 2017. V. 61. P. 57–77.
20. Qinghuan Pan, Liping Ma, Wang Du, Jie Yang, Ran Ao, Xia Yin, Sancheng Qing. Hydrogen-enriched syngas production by lignite chemical looping gasification with composite oxygen carriers of phosphogypsum and steel slag // Energy. 2022. V. 241. P. 168–174.

21. *Chang X.F., Zhang C., He Y.J., Dong X.L., Jin W.Q., Xu N.P.* A comparative study of the performance of symmetric and asymmetric mixed – conducting membranes // Chin. J. Chem. Eng. 2009. V. 17. P. 562–570.
22. *Das P.R., Pati B., Sutarn B.C. and Choudhury R.N.P.* Study of structural and electrical properties of a new type of complex tungsten bronze electro ceramics $\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Y}_2\text{W}_2\text{Ti}_4\text{V}_4\text{O}_{30}$ // Int. J. Mod. Phys. 2012. V. 3. P. 870–879.
23. *Funke K.* Jump relaxation model and coupling model-a comparison // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172. P. 1215–1221.
24. *Torres D., De Llobet S., Pinilla J.L., Lázaro M.J., Suelves I., Moliner R.* Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor // J. Nat. Gas. Chem. 2012. V. 21. P. 367–73.
25. *Gudyma T.S., Lapekin N.I., Popov M.V., Bannov A.G.* Application of ice to the synthesis of graphite oxide: a modified hummers method // Solid Fuel Chemistry. 2022. V. 56. P. 347–352.
26. *Shao Z., Yang W., Cong Y., Dong H., Tong J., Xiong G.* Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ oxygen membrane // J. Membrane Sci. 2000. V. 172. P. 177–188.
27. *Enrique Juste, Aur'elie Julian, G. Etchegoyen, Pierre-Marie Geffroy, Thierry Chartier, N. Richet, P. Del Gallo.* Oxygen permeation, thermal and chemical expansion of $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes. Journal of Membrane Science. 2008. V. 319. P. 185–191.
28. *Zeng Q., Zuo Y., Fan C., Chen C.* CO₂-tolerant oxygen separation membranes targeting CO₂ capture application // J. Membrane. Sci. 2009. V. 335. P. 140–144.