

На правах рукописи



Федоров Сергей Васильевич

**Транспортные свойства композитов $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ с
жидкоканальной зернограничной структурой**

02.00.01 – Неорганическая химия

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в лаборатории функциональной керамики Учреждения Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им А.А. Байкова РАН.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Белоусов Валерий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, академик РАН
Бузник Вячеслав Михайлович
кандидат химических наук
Лысков Николай Викторович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (г. Москва)

Защита состоится « 18 » ноября 2010 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 002.060.04 по химическим и техническим наукам при Учреждении Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан «___» октября 2010 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.060.04

к.т.н.

Комлев В.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Новые задачи, выдвигаемые современным производством, могут быть решены на основе принципиально новых технологий, материалов и источников энергии. Среди наиболее актуальных технологий особое место занимает мембранная. Эксплуатационные параметры мембран зависят от многих факторов: термической и химической стабильности исходных материалов, условий их переработки и модификации. При этом формируется определенная структура мембран, от особенностей которой зависит специфичность трансмембранного переноса ионов и молекул. Поэтому при создании высокоэффективных мембран определенного назначения возникает комплекс разнообразных физико-химических и материаловедческих проблем, для решения которых необходимы фундаментальные исследования структуры и функциональных свойств мембран (проницаемость, избирательность по целевым компонентам, совмещение каталитических и разделительных свойств).

Одним из перспективных направлений является разработка ионно-транспортных мембран (ИТМ) с высокой смешанной ионно-электронной проводимостью. Интерес к изучению таких мембран обусловлен, прежде всего, их потенциальным применением в топливных элементах (энергетика), керамических мембранных реакторах конверсии метана в синтез-газ (химическая промышленность), сепараторах особо чистого кислорода (нано- и микроэлектронная промышленность) и других электрохимических устройствах.

В некоторых материалах (перовскиты, BIMEVOX и керметы “твердый электролит/благородный металл”) уже достигнут высокий уровень смешанной ионно-электронной проводимости, однако эти материалы имеют ряд существенных недостатков, затрудняющих их практическое применение. В частности, высокая хрупкость, недостаточная термодинамическая и/или механическая устойчивость, высокая стоимость и др., поэтому создание альтернативных мембранных материалов является важной задачей научного материаловедения. Альтернативой традиционным керамическим мембранным материалам могут стать композиты с жидкоканальной зернограничной структурой (ЖЗГС). Впервые ЖЗГС была обнаружена в оксидных слоях, формирующихся при высоко-

температурной коррозии металлов. Межзеренные жидкие каналы обеспечивают композиту высокую ионную проводимость, механическую пластичность и плотность. Однако транспортные свойства композитов с ЖЗГС изучены недостаточно. Данная работа направлена на выявление взаимосвязи состав – микроструктура – транспортные свойства композитов с ЖЗГС и установление кинетических закономерностей процесса переноса кислорода в этих композитах.

Цель работы. Разработка новых композитов $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ с жидкоканальной зернограничной структурой для высокоселективных по кислороду ионно-транспортных мембран.

Конкретные задачи, решаемые в рамках сформулированной цели:

- синтез композитов $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС;
- установление температурных зависимостей электропроводности, чисел переноса и потока кислорода для композитов $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС;
- установление кинетических закономерностей процесса переноса кислорода через композиты $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС;
- определение кинетических параметров переноса кислорода и характеристических мембранных толщин.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту:

1. Впервые получены композиты $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС. Показано, что ЖЗГС формируется в этих композитах при температуре плавления эвтектики ($640 \text{ }^\circ\text{C}$) в результате смачивания границ зерен BiVO_4 эвтектическим расплавом.
2. Выявлена взаимосвязь состав – микроструктура – транспортные свойства композитов $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС. Получены температурные зависимости электропроводности, чисел переноса и потока кислорода и установлен характер изменения этих параметров с объемной долей жидкой фазы.

3. Установлено, что процесс переноса кислорода через композит $\text{BiVO}_4 - 10$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС толщиной 2-4 мм осуществляется в смешанном диффузионно-кинетическом режиме и описывается моделью Бурграфа-Боувмистра.
4. Обнаружена высокая селективная проницаемость по кислороду для композита $\text{BiVO}_4 - 12$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС в температурном интервале 650-670 °С, что позволяет применить его в качестве ИТМ.
5. Оценены объемные и поверхностные кинетические коэффициенты переноса кислорода и характеристические мембранные толщины для композитов $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС.

Практическая значимость работы. Создана и запатентована новая ионно-транспортная мембрана на основе композита $\text{BiVO}_4 - 12$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС, которая может быть применена в энергетике (топливные элементы), химической промышленности (мембранные реакторы конверсии метана в синтез-газ), медицине (генераторы кислорода), микро- и нанoeлектронной промышленности (сепараторы особо чистого кислорода) и других отраслях народного хозяйства. Результаты работы могут быть использованы в ИНХС РАН, ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН, МГУ, НИФХИ и др.

Публикации и апробация работы. Материалы диссертационной работы опубликованы в 8 работах, в том числе в 3 статьях и тезисах 5 докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Результаты работы доложены на 7-й международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск 2007), 6-й всероссийской школе-конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» (Воронеж 2007), 9-м международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка 2008), 5-й российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Функциональные материалы» (Москва 2008), 216-й Междуна-

родной конференции электрохимического общества «Неорганические ионно-транспортные мембраны» (Вена 2009).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 108 страницах машинописного текста, иллюстрирована 59 рисунками и 9 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 205 наименований. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации. Сформулированы цель работы и конкретные задачи исследования. Отмечены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Обзор литературы состоит из 4-х основных разделов. В первом приведены общие сведения, касающиеся границ зерен (ГЗ). Во втором разделе рассмотрена термодинамика смачивания ГЗ. В третьем обсуждены механизмы формирования ЖЗГС в керамических материалах, проанализированы транспортные свойства композитов с ЖЗГС и обоснована перспективность их использования в качестве ИТМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. В качестве объекта исследования выбраны композиты $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС.

Синтез

Синтез композитов проводили в две стадии. Первая стадия – твердофазный синтез порошка ванадата висмута (BiVO_4). Вторая стадия – приготовление порошковых двухфазных смесей $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ с последующим их формованием и спеканием.

Твердофазный синтез BiVO_4 . В качестве исходных реагентов использовали порошки Bi_2O_3 и V_2O_5 квалификации “ос.ч.”. Эквимолярные смеси Bi_2O_3 и V_2O_5 предварительно измельчали в планетарной мельнице (Pulverisette 5, Германия) и обжигали в Pt-тиглях на воздухе при 600°C в течение 72 ч с двумя промежуточными помолами.

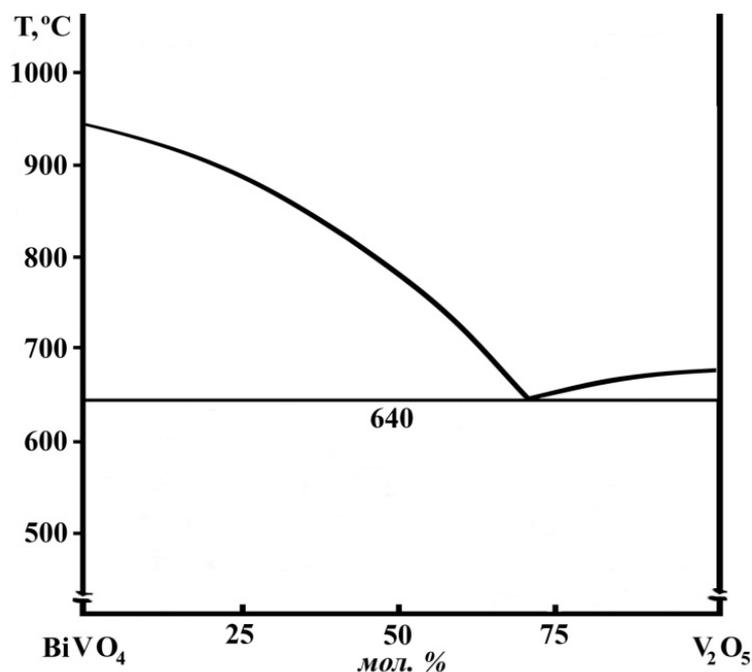


Рис. 1. Фазовая диаграмма $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$.

Синтез керамических композитов $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12$ мас.% V_2O_5 . Для приготовления керамических композитов заданного состава порошки BiVO_4 и V_2O_5 тщательно перемешивали в планетарной мельнице. Далее полученные порошковые смеси прессовали (0,1 ГПа) при комнатной температуре в форме цилиндров (диаметр 25 мм, толщина 0,9 – 3,5 мм) и параллелепипедов (5 мм × 5 мм × 40 мм). Спрессованные образцы спекали на воздухе при 600 °С в течение 48 ч.

Формирование ЖЗГС в керамических композитах $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12$ мас.% V_2O_5 . Полученные керамические композиты нагревали до 640-680 °С (выше температуры плавления эвтектики 640 °С). На диаграмме состояния $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ (рис. 1) этот интервал температур и составов соответствует двухфазной области, где твердый BiVO_4 находится в равновесии с расплавом, объемная доля которого меняется от 0,12 до 0,31. При 640 °С в композитах происходит смачивание ГЗ BiVO_4 эвтектическим расплавом и формируется ЖЗГС.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА). РФА образцов проводили на дифрактометре Дрон-3М (CuK_α -излучение, длина волны $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Рентгенограммы снимали в интервале 2Θ от 10° до 100° с шагом 0,1° (время экспозиции на

каждом шаге – 5 секунд). Идентификацию фаз проводили с помощью банка данных Powder Diffraction Files (PDF).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Микроструктуру образцов изучали методом СЭМ на растровом электронном микроскопе с полевой эмиссией Jeol JSM-7401F (Япония), используя детектор упругих электронов. Напряжение на ускоряющем электроде составляло 5-10 кВ, увеличение – 1000-15000. Исследовали поверхности сколов и шлифов.

Электропроводность. Измерение электропроводности образцов, изготовленных в форме параллелепипедов, осуществляли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 500-660 °С на воздухе.

Газохроматографический метод. Измерение проницаемости образцов по кислороду проводили газохроматографическим методом с использованием хроматографа Кристаллюкс-4000 (Россия). Фиксировали расход газового потока и определяли концентрацию кислорода и азота в газе-носителе *He*. Предварительно аттестовали магистраль с целью выявления зависимости натечек азота и кислорода через уплотнения от расхода газа-носителя. При расчете удельного потока кислорода j_{O_2} [моль·см⁻²·с⁻¹] через образец учитывали натечки кислорода через уплотнения магистрали: $j_{O_2} = \frac{Y-Y^f}{S} \cdot K_{O_2} \cdot \frac{\beta}{V_M}$, где Y [мВ·мин] – площадь пика на хроматограмме, соответствующая концентрации кислорода, проникшего через образец, в газе-носителе; Y^f [мВ·мин] – площадь пика на хроматограмме, соответствующая концентрации кислорода, проникшего через неплотности магистрали, в газе-носителе; $K_{O_2} = 6,36 \cdot 10^{-4}$ [мВ⁻¹·мин⁻¹] – калибровочный коэффициент; S [см²] – площадь рабочей поверхности мембраны; β [см³·с⁻¹] – расход газа, V_M [см³·моль⁻¹] – мольный объем газа при комнатной температуре T [К] и атмосферном давлении P [атм.]. Парциальное давление кислорода P'_{O_2} внутри ячейки рассчитывали по формуле: $P'_{O_2} = Y \cdot K_{O_2} \cdot P$.

Кулоновольюметрический метод. Число переноса ионов кислорода в цилиндрических образцах измеряли кулоновольюметрическим методом в специально изготовленной электрохимической ячейке, соединенной с газовым

хроматографом. Число переноса ионов кислорода (t_i) рассчитывали по формуле: $t_i = \frac{n \cdot F}{V_M} \cdot \frac{Y_E - Y}{I} \cdot \beta \cdot K_{O_2}$, где Y_E [мВ·мин] – площадь пика кислорода на хроматограмме при пропускании электрического тока через образец.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура композитов

Исходная микроструктура керамического композита $\text{BiVO}_4 - 10 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$, спеченного при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, представлена на рис. 2а, где светлая структурная составляющая соответствует фазе BiVO_4 , темная – V_2O_5 . При нагревании этого композита выше температуры плавления эвтектики ($640 \text{ }^\circ\text{C}$) происходит смачивание ГЗ BiVO_4 расплавом и формирование ЖЗГС (рис. 2б, в).

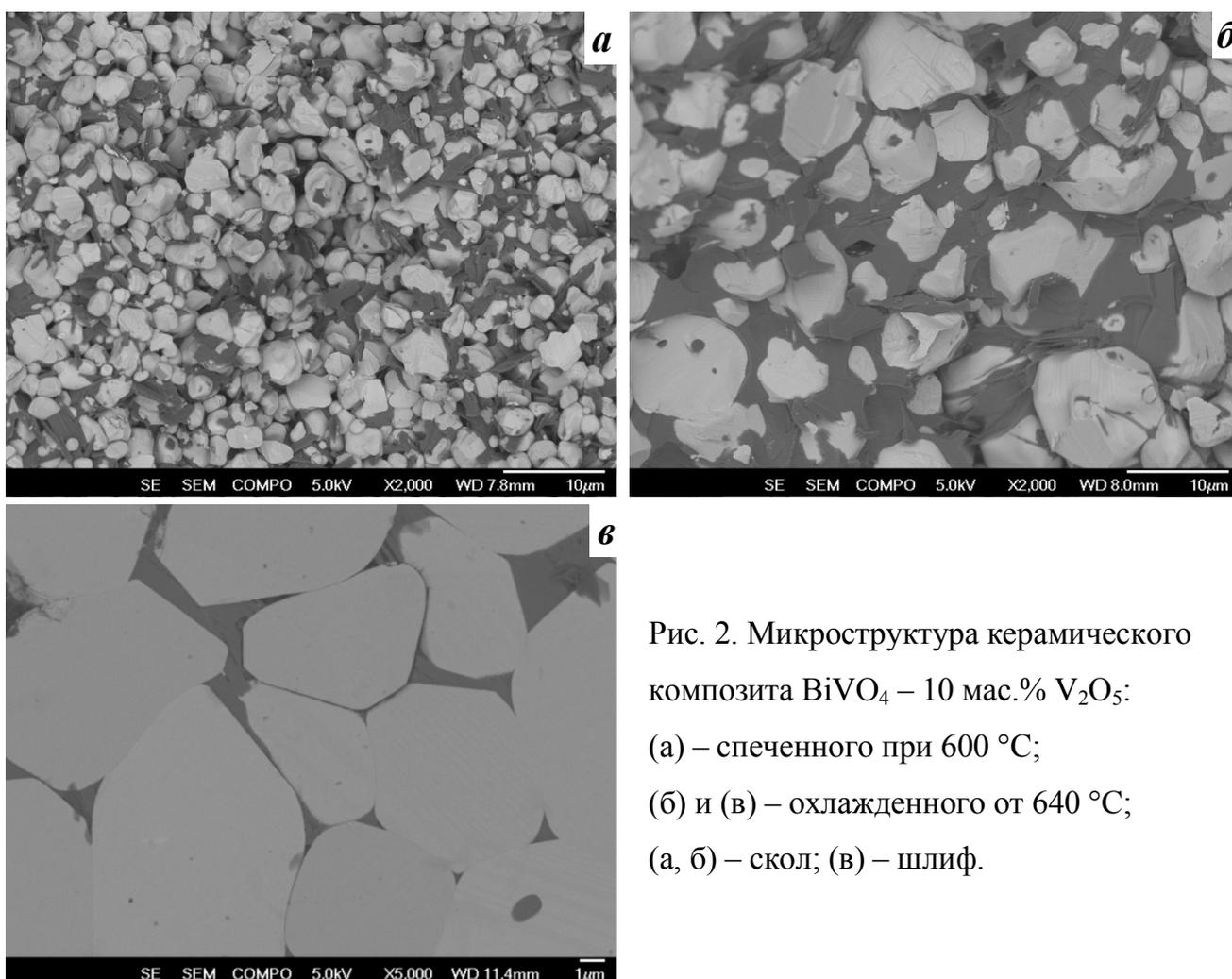


Рис. 2. Микроструктура керамического композита $\text{BiVO}_4 - 10 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$:
(а) – спеченного при $600 \text{ }^\circ\text{C}$;
(б) и (в) – охлажденного от $640 \text{ }^\circ\text{C}$;
(а, б) – скол; (в) – шлиф.

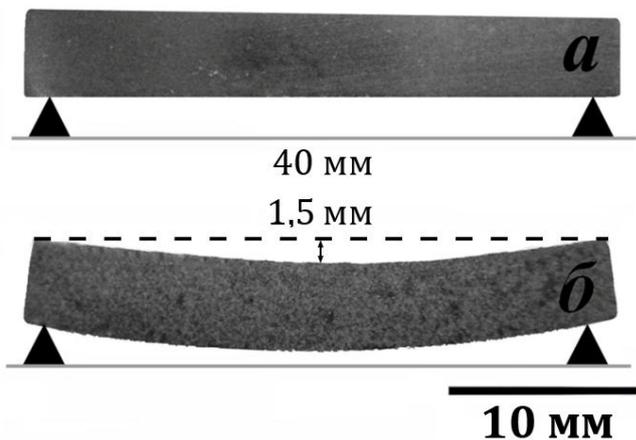


Рис. 3. Фотография композита $\text{BiVO}_4 - 10$ мас.% V_2O_5 ($5 \times 5 \times 40$ мм):

(а) – исходный образец, выдержанный при 600°C в течение 10 ч;

(б) – тот же самый образец, но после выдержки при 650°C в течение 30 мин.

Межзеренные жидкие каналы обеспечивают композиту с ЖЗГС механическую пластичность (рис. 3), что позволяет преодолеть проблему хрупкости, характерную для керамических мембран.

Электро- и массоперенос в композитах $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС

Электропроводность. Температурная зависимость электропроводности композитов представлена на рис. 4. Для сравнения приведены температурные зависимости электропроводности BiVO_4 и V_2O_5 . Электропроводность композитов возрастает с ростом концентрации V_2O_5 . Однако при 640°C наблюдается скачок электропроводности, обусловленный плавлением эвтектики и формированием в композите ЖЗГС (рис. 2б, в). Энергия активации проводимости композитов с ЖЗГС, рассчитанная в температурном интервале $640-670^\circ\text{C}$, составляет $\sim 1,6$ эВ.

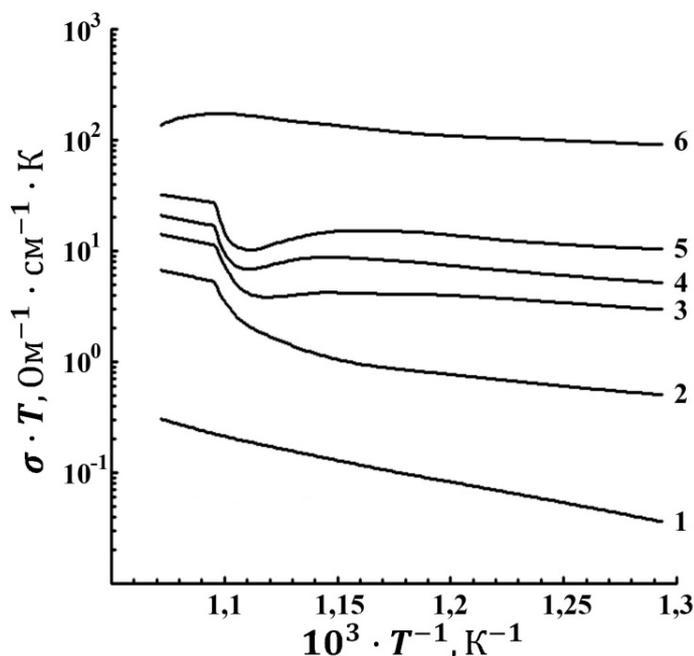


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности:

- (1) BiVO_4 ;
- (2) $\text{BiVO}_4 - 5$ мас.% V_2O_5 ;
- (3) $\text{BiVO}_4 - 7$ мас.% V_2O_5 ;
- (4) $\text{BiVO}_4 - 10$ мас.% V_2O_5 ;
- (5) $\text{BiVO}_4 - 12$ мас.% V_2O_5 ;
- (6) V_2O_5 .

Число переноса ионов кислорода. Зависимости чисел переноса ионов кислорода в композитах $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС от температуры и объемной доли жидкой фазы (η) представлены на рис. 5. Число переноса ионов кислорода возрастает с повышением температуры и объемной доли жидкой фазы. Полученные значения чисел переноса $0,7 - 0,75$ указывают на то, что ионная проводимость кислорода в композитах с ЖЗГС является преобладающей. В частности для композитов $\text{BiVO}_4 - 5$ и 12 мас.% V_2O_5 с ЖЗГС величина ионной проводимости кислорода при 670°C составляет $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, соответственно. Так как межзеренные жидкие каналы преимущественно проводят ионы кислорода, то с ростом объемной доли жидкой фазы возрастает ионная проводимость композитов с ЖЗГС.

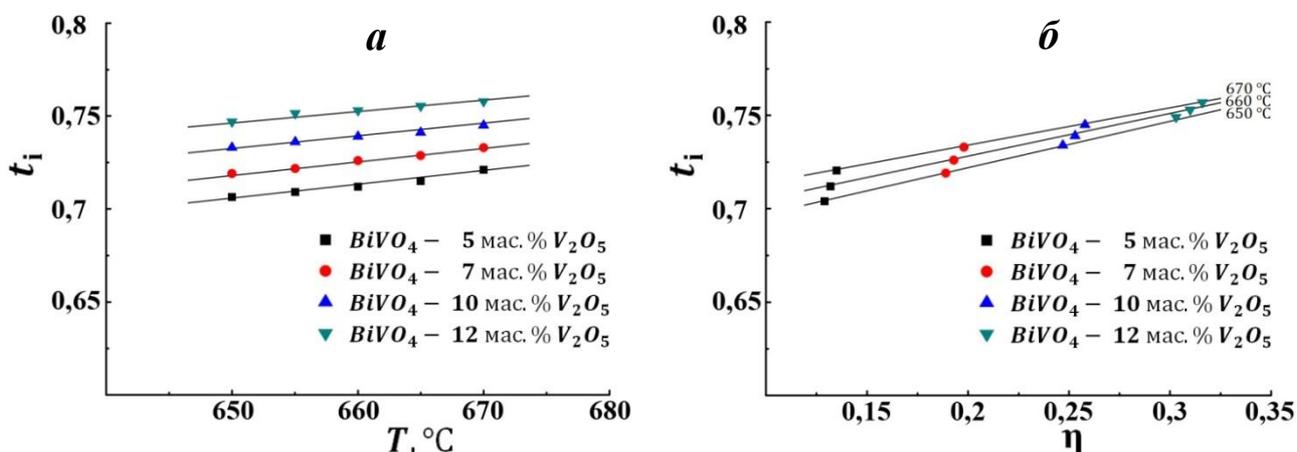


Рис. 5. Зависимость чисел переноса ионов кислорода в композитах $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС от (а) – температуры и (б) – объемной доли жидкой фазы.

Проницаемость по кислороду. На рис. 6 представлены хроматограммы состава газа, проникшего через керамический композит $\text{BiVO}_4 - 10$ мас.% V_2O_5 при 600°C (рис. 6а) и через композит $\text{BiVO}_4 - 10$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС при 650°C (рис. 6б). Керамический композит (пористость $\sim 10\%$) является проницаемым для воздуха при 600°C . Однако при нагревании этого композита выше температуры плавления эвтектики (640°C) в нем формируется ЖЗГС (рис. 2б, в) и композит становится непроницаемым для молекул азота и кислорода, но при этом он проницаем для ионов кислорода. Незначительный пик N_2 на хроматограмме (рис. 6б) обусловлен натечками азота через неплотности магистрали. Доказательством транспорта ионов кислорода через образец служит экспе-

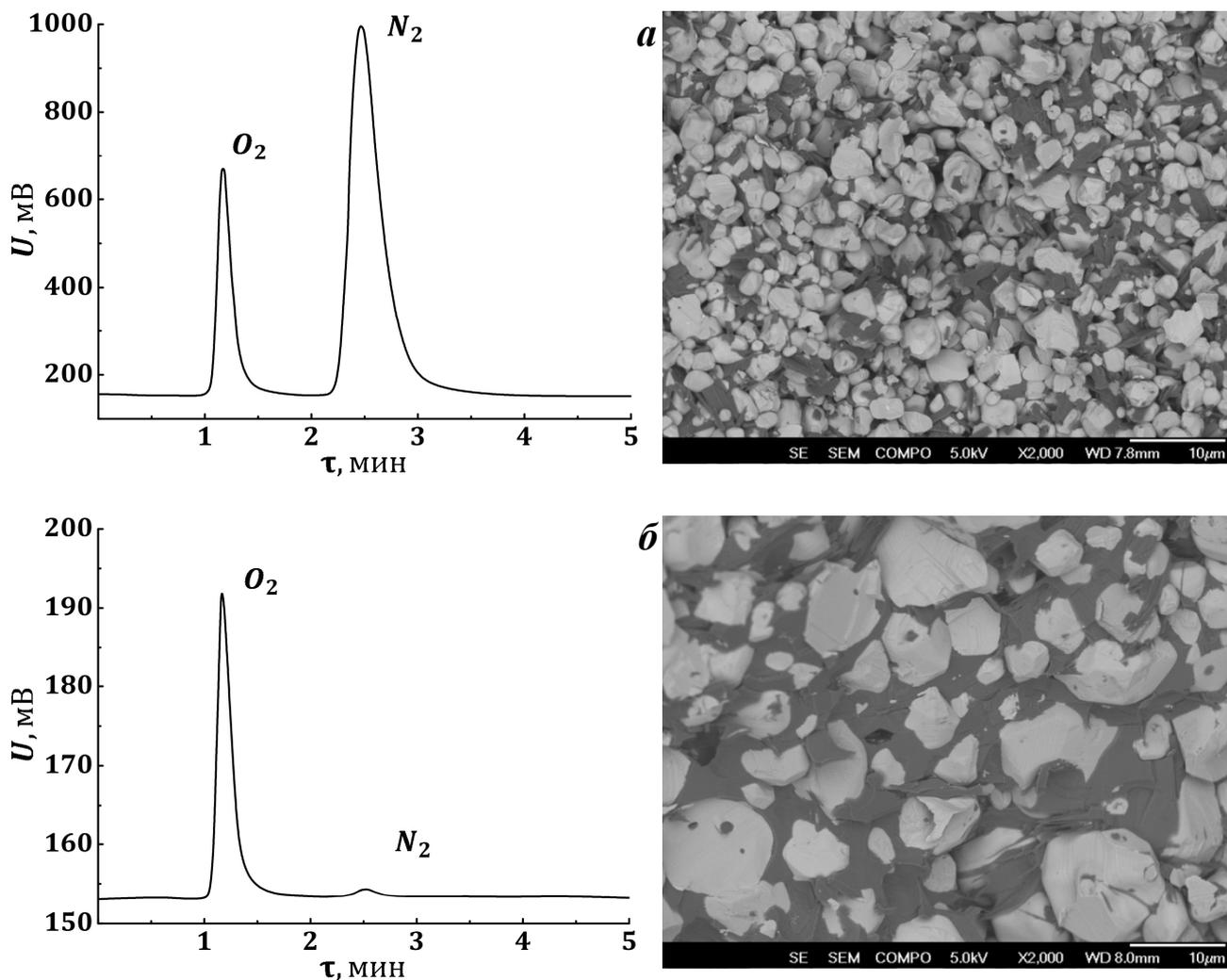


Рис. 6. Хроматограммы состава газа, проникшего через (а) – керамический композит $\text{BiVO}_4 - 10 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$; (б) – композит $\text{BiVO}_4 - 10 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ и микроструктура этих композитов.

римент, в котором к образцу прикладывали внешнее электрическое поле (рис. 7). В условиях эксперимента фиксировали изменение концентрации кислорода в газовом потоке в зависимости от полярности приложенного электрического поля. На рис. 7 представлены хроматограммы состава газа для трех случаев: 1 – в отсутствии внешнего электрического поля; 2 и 3 – с приложенным внешним электрическим полем разной полярности. Максимальную концентрацию кислорода в газовом потоке наблюдали в том случае, когда отрицательный электрод располагался на внешней поверхности образца (граница раздела «образец – воздух»), а минимальную концентрацию кислорода в том случае, когда отрицательный электрод располагался на внутренней поверхности образца (граница раздела «образец – гелий»). Этот эксперимент показывает, что через композиты

с ЖЗГС переносятся ионы кислорода, так как электрическое поле способно действовать только на заряженные частицы.

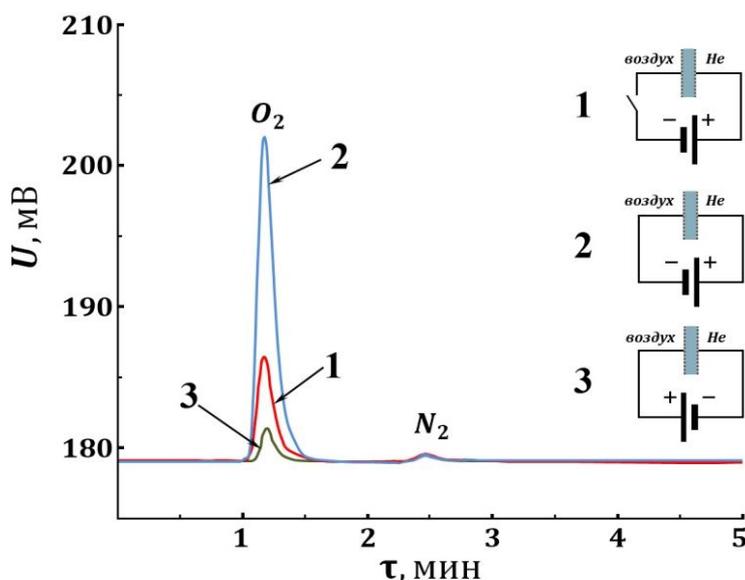


Рис. 7. Хроматограммы состава газа, проникшего через композит $\text{BiVO}_4 - 10 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС при 650°C : (1) – в отсутствии внешнего электрического поля; (2) и (3) – с внешним электрическим полем различной полярности.

На рис. 8 представлены зависимости потока кислорода через композиты $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС от разности парциальных давлений кислорода при различных температурах. Поток кислорода возрастает с увеличением разности парциальных давлений кислорода и объемной доли жидкой фазы в композите.

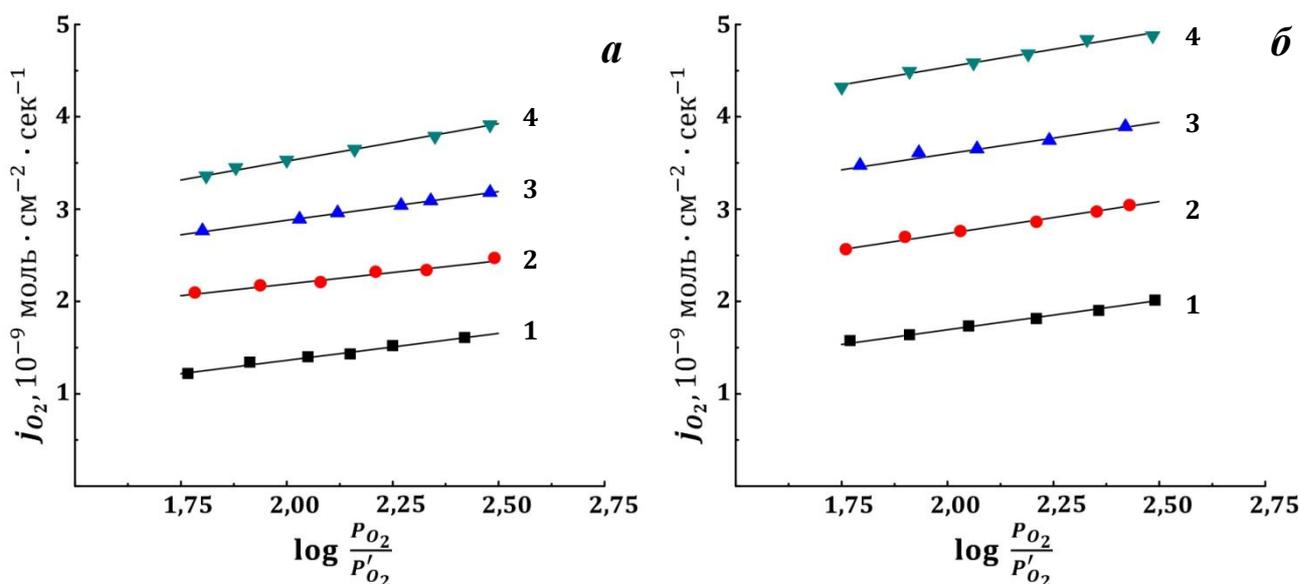


Рис. 8. Зависимость потока кислорода через композиты $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС: (1) – 5, (2) – 7, (3) – 10, (4) – 12 мас. $\% \text{V}_2\text{O}_5$ от разности парциальных давлений кислорода ($L = 0,2 \text{ см}$); (а) – 650°C , (б) – 670°C .

Зависимость потока кислорода от толщины композита $\text{BiVO}_4 - 10 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС при различных температурах представлена на рис. 9. Поток кислорода уменьшается с увеличением толщины композита.

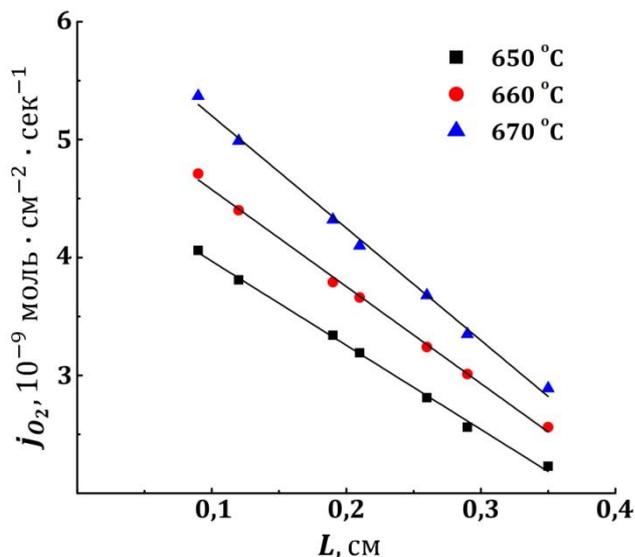


Рис. 9. Зависимость потока кислорода от толщины композита $\text{BiVO}_4 - 10 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС при различных температурах ($\log P_{O_2}/P'_{O_2} = 2,32$).

Модель переноса кислорода.

На рис. 10 представлена схема переноса кислорода через композиты $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС. Процесс переноса кислорода протекает через ряд стадий: реакции поверхностного обмена кислорода, диффузия ионов кислорода по межзеренным жидким каналам и перенос электронов в жидкой и твердой фазах (сопряженная химическая диффузия ионов и электронов). При этом сопряженная химическая диффузия и/или реакции поверхностного обмена являются определяющей кинетику процесса стадией.

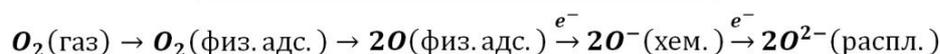
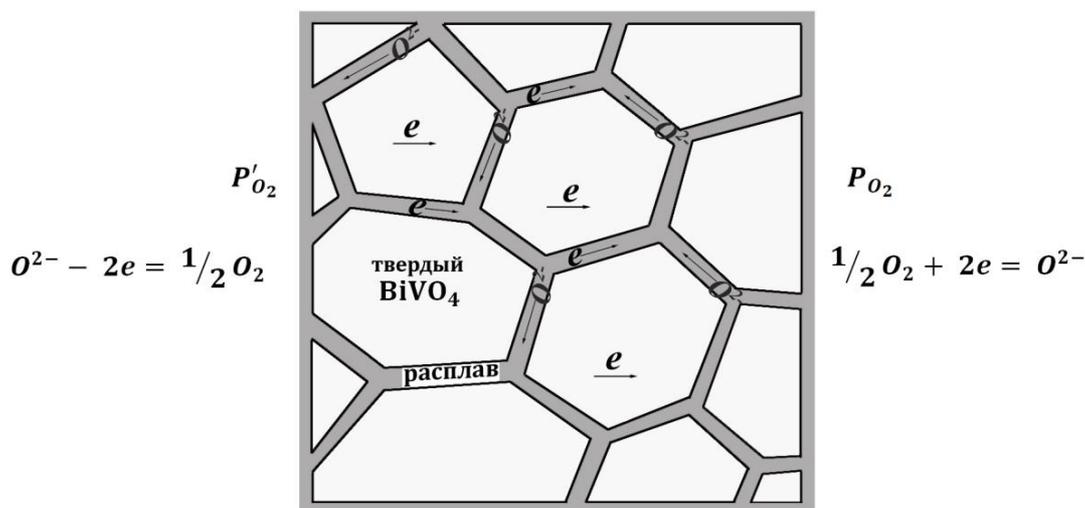


Рис. 10. Схема переноса ионов кислорода и электронов через композиты $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС, $P_{O_2} \gg P'_{O_2}$.

Диффузионный режим. В диффузионном режиме перенос кислорода контролируется сопряженной химической диффузией ионов кислорода и электронов. Приняв, что в композитах $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС преимущественно мигрируют ионы кислорода и электроны ($t_i + t_e = 1$), уравнение для потока кислорода через композит можно записать следующим образом:

$$j_{\text{O}_2} = \frac{RT}{16F^2L} \cdot \overline{\sigma}_{\text{amb}} \cdot \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P'_{\text{O}_2}} \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{amb}} = \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} = t_i \cdot (1 - t_i) \cdot \sigma \quad (2)$$

где σ , σ_{amb} , σ_i и σ_e – общая, амбиполярная, ионная и электронная проводимости, соответственно. Согласно уравнению (1) поток кислорода должен носить линейный характер зависимости от обратной толщины композита. Подставив экспериментально полученные значения электропроводности (рис. 4) и числа переноса ионов кислорода (рис. 5) в уравнение (1) можно рассчитать удельный поток кислорода через композиты $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС под действием разности парциальных давлений кислорода. На рис. 11 представлены теоретически рассчитанные и экспериментально полученные зависимости удельного потока кислорода от обратной толщины композита $\text{BiVO}_4 - 10 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС. Сравнение показывает, что экспериментально полученные зависимости потока кислорода от обратной толщины композита носят нелинейный характер. В этой связи можно предположить, что процесс переноса кислорода через композиты с ЖЗГС происходит в смешанном диффузионно-кинетическом режиме.

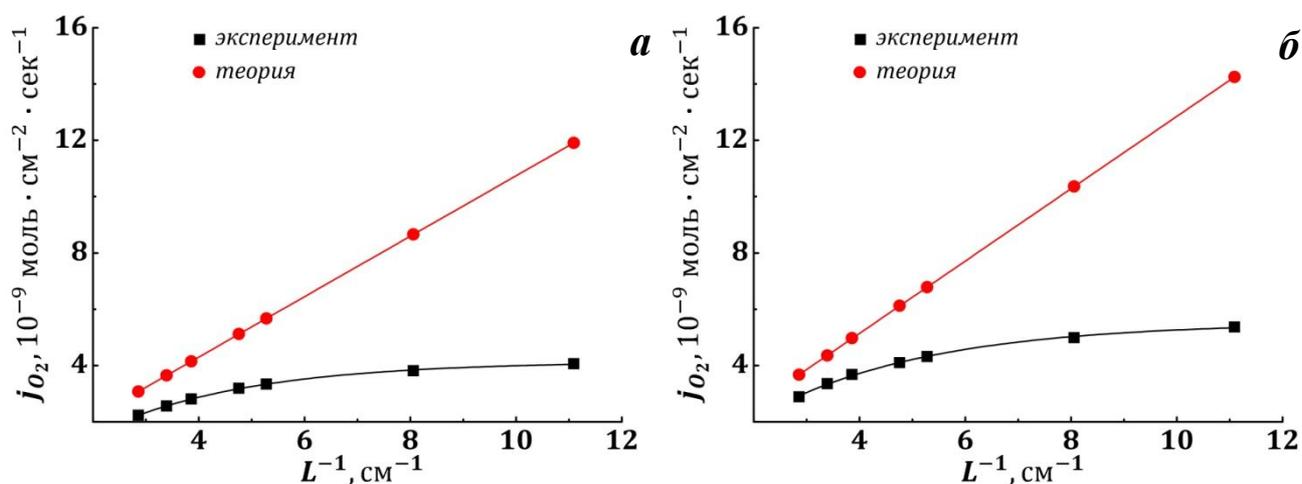


Рис. 11. Зависимость потока кислорода от обратной толщины композита $\text{BiVO}_4 - 10 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС ($\log P_{\text{O}_2}/P'_{\text{O}_2} = 2,32$): (а) – 650 °С; (б) – 670 °С.

Смешанный диффузионно-кинетический режим. Рассмотрим смешанный диффузионно-кинетический режим переноса кислорода через композиты с ЖЗГС в рамках модели Бурграффа-Боувмистра. В этом случае кинетика процесса контролируется как сопряженной химической диффузией ионов и электронов, так и реакциями поверхностного обмена кислорода (рис. 10). Согласно этой модели поток кислорода через композиты с ЖЗГС может быть выражен как:

$$j_{O_2} = \frac{1}{L + 2L_c} \cdot \frac{\overline{\sigma_{amb}}}{16F^2} \cdot \ln \frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}} \quad (3)$$

$$L_c = \frac{RT}{4F^2} \cdot \frac{\overline{\sigma_{amb}}}{k c_i} \quad (4)$$

где L_c [см] – характеристическая толщина мембраны, k [см·с⁻¹] – коэффициент поверхностного обмена кислорода, c_i [моль·см⁻³] – концентрация ионов кислорода. При $L \gg L_c$ процесс переноса кислорода в композите происходит в диффузионном режиме, при $L \ll L_c$ – в кинетическом режиме.

На рис. 12 представлены теоретически рассчитанные по формуле (3) и экспериментально полученные зависимости удельного потока кислорода от обратной толщины композита $BiVO_4 - 10 \text{ мас.}\% V_2O_5$ с ЖЗГС. Сравнение показывает, что теоретически рассчитанные зависимости совпадают с экспериментально полученными только в интервале толщин от 4 до 2 мм. Таким образом можно сделать вывод, что процесс переноса кислорода через композиты $BiVO_4 - V_2O_5$ с ЖЗГС толщиной 4–2 мм осуществляется в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. По мере дальнейшего уменьшения толщины композита преимущественно работает кинетический режим.

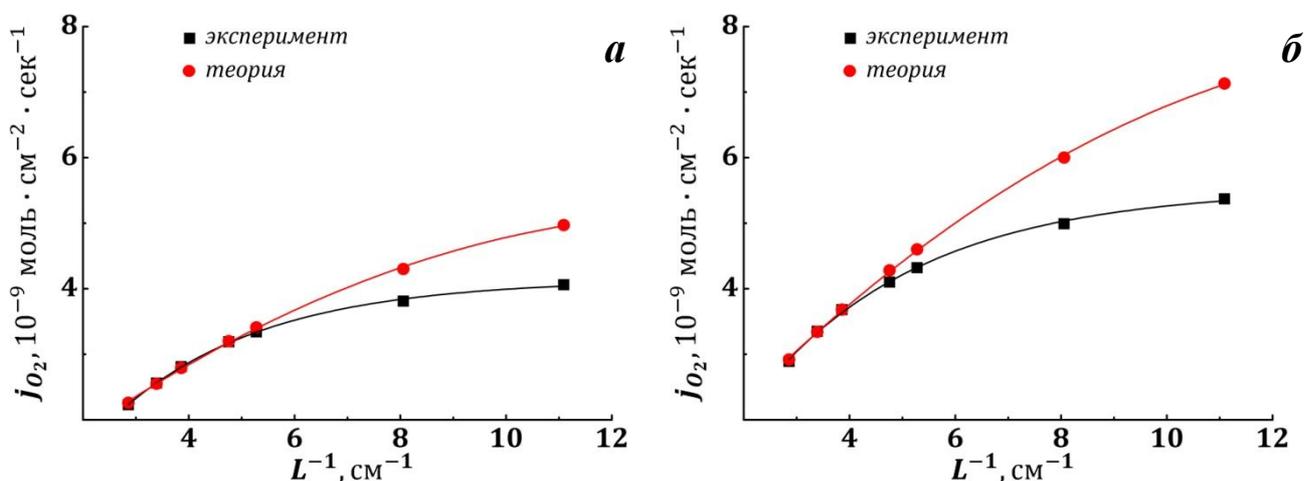


Рис. 12. Зависимость потока кислорода от обратной толщины композита $BiVO_4 - 10 \text{ мас.}\% V_2O_5$ с ЖЗГС ($\log P_{O_2}/P'_{O_2} = 2,32$): (а) – 650 °С; (б) – 670 °С.

В Табл. 1 представлены значения потоков кислорода, кинетических коэффициентов и характеристических мембранных толщин для композитов с ЖЗГС.

Таблица 1. Поток кислорода (j_{O_2}), объемный (σ_{amb}) и поверхностный (k) кинетические коэффициенты и характеристическая мембранная толщина (L_c) композитов $BiVO_4 - 5, 7, 10, 12$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС.

Состав	L, см	T, °C	η	P'_{O_2} , атм.	j_{O_2} , моль·см ⁻² ·с ⁻¹	σ_{amb} , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	k, см·с ⁻¹	L_c , см
$BiVO_4 - 5$ мас.% V_2O_5	0,2	650	0,120	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,021
$BiVO_4 - 5$ мас.% V_2O_5	0,2	670	0,125	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,015
$BiVO_4 - 7$ мас.% V_2O_5	0,2	650	0,176	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,043
$BiVO_4 - 7$ мас.% V_2O_5	0,2	670	0,184	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,030
$BiVO_4 - 10$ мас.% V_2O_5	0,2	650	0,232	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,063
$BiVO_4 - 10$ мас.% V_2O_5	0,2	670	0,242	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,045
$BiVO_4 - 12$ мас.% V_2O_5	0,2	650	0,285	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,091
$BiVO_4 - 12$ мас.% V_2O_5	0,2	670	0,298	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,062

Из данных Табл. 1 следует, что композит $BiVO_4 - 12$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС обладает высокой проницаемостью по кислороду и может быть применен в качестве ИТМ в электрохимических устройствах сепарации кислорода. В Табл. 2, для сравнения, приведены величины удельных потоков кислорода через композит $BiVO_4 - 12$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС и известные ИТМ при 650-680 °C. Сравнительный анализ показывает, что композит $BiVO_4 - 12$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС уступает

Таблица 2. Поток кислорода через композит $BiVO_4 - 12$ мас.% V_2O_5 с ЖЗГС и известные ИТМ.

Состав	L, см	T, °C	P_{O_2} , атм.	P'_{O_2} , атм.	j_{O_2} , моль·см ⁻² ·с ⁻¹
$(Bi_2O_3)_{0,75}(Er_2O_3)_{0,25}$	0,11	650	1	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
$(Bi_2O_3)_{0,75}(Er_2O_3)_{0,25}-Ag$	0,13	650	1	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-8}$
$(Bi_2O_3)_{0,73}(CaO)_{0,27}$	0,12	650	1	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
$(Bi_2O_3)_{0,73}(CaO)_{0,27}-Ag$	0,08	680	1	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
$Bi_4Co_xV_{2-x}O_{11}$	0,17	650	1	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
$Bi_4Co_xV_{2-x}O_{11}-Au$	0,12	650	1	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
$BiVO_4 - 12$ мас.% V_2O_5	0,20	650	0,21	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$

по проницаемости кислорода только керметам. Однако керметы не нашли широкого применения по экономическим соображениям (содержат дорогие благородные металлы). В этой связи композит $\text{BiVO}_4 - 12 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ с ЖЗГС выглядит более предпочтительно.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены композиты $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ с жидкоканальной зернограничной структурой. Выявлена взаимосвязь состав – микроструктура – транспортные свойства этих композитов. Обнаружена высокая селективная проницаемость по кислороду $4,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при $670 \text{ }^\circ\text{C}$ для композита $\text{BiVO}_4 - 12 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ с жидкоканальной зернограничной структурой, что позволяет применить его в качестве ионно-транспортной мембраны в электрохимических устройствах сепарации кислорода.
2. Установлено, что процесс переноса кислорода через композит $\text{BiVO}_4 - 10 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ с жидкоканальной зернограничной структурой толщиной 2 – 4 мм осуществляется в смешанном диффузионно-кинетическом режиме и описывается моделью Бурграфа-Боувмистра.
3. Получены температурные зависимости электропроводностей, чисел переноса и потоков кислорода для композитов $\text{BiVO}_4 - 5, 7, 10, 12 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ с жидкоканальной зернограничной структурой и установлен характер изменения этих параметров с объемной долей жидкой фазы.
4. Оценены объемные и поверхностные кинетические коэффициенты переноса кислорода и характеристические мембранные толщины, составившие, соответственно, $D_i = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $\sigma_{\text{amb}} = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $k = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ и $L_c = 0,62 \text{ мм}$ при $670 \text{ }^\circ\text{C}$ для композита $\text{BiVO}_4 - 12 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ с жидкоканальной зернограничной структурой.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Fedorov S.V., Belousov V.V., Vorobiev A.V. Transport Properties of $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ Liquid-Channel Grain-Boundary Structures // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155, No 12, P. F241-F244.

2. Патент № 2009126517 (положительное решение от 14.04.2010 г.) Федоров С.В., Белоусов В.В., Воробьев А.В. Ионно-транспортная мембрана для выделения кислорода из газовых смесей.
3. Федоров С.В., Белоусов В.В. Смачивание и электропроводность керамических композитов $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 5. С. 609-611.
4. Федоров С.В. Транспортные свойства керамических композитов $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ с жидкоканальной зернограничной структурой. Материалы V Российской ежегодной конференции Молодых научных сотрудников и аспирантов. Ред. Ю.В. Цветков. Перспективные материалы. Специальный выпуск, ноябрь 2008. С. 358-362.
5. Федоров С.В. Влияние наноразмерных межзеренных пленок на транспортные свойства керамических композитов $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$. Тезисы докладов VII Международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 17-22 сентября 2007, С. 132.
6. Федоров С.В. Формирование и транспортные свойства наноразмерных межзеренных пленок в керамических композитах $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$. Тезисы докладов 6-ой Всероссийской школы-конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)», Воронеж, 14-20 октября 2007, С. 224.
7. Федоров С.В., Белоусов В.В. Смачивание и массоперенос в керамических композитах $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$. Материалы Международной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2008», Екатеринбург, 21-24 октября 2008, С. 323.
8. Федоров С.В., Белоусов В.В., Куцев С.В. Влияние смачивания границ зерен на ионную проводимость керамических композитов $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$. Труды 9-го международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черногоровка, 24-27 июня 2008, С. 62.
9. Belousov V.V., Fedorov S.V., Vorobiev A.V. Novel Oxygen Ion Transport LGBS Membranes, Meet. Abstr. - Electrochem. Soc., Vienna, Austria, 4-9 October 2009, V. 902, P. 3030.