

مقایسه اثر کاتیون‌های لانتانیم، استرانسیوم و باریوم بر عملکرد غشای پروسکایتی گروه A-Sr-Co-Fe-(A:La, Ba, Sr) در عبور اکسیژن

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۱۱/۲۰ ؛ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱/۲۱

زهرا طاهری^{۱*}، انسیه گنجی بابا خانی^۲، لاله شیرازی^۲، خداداد نظری^۱ و بهرام قنبری^۳

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی

۲- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

۳- دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی

taheriz@ripi.ir

پژوهش‌نفت

سال بیست و دوم

شماره ۶۹

صفحه ۸۶-۹۷ ۱۳۹۱

واژه‌های کلیدی: غشای چگال، پروسکایت، نفوذ توده‌ای، عبور اکسیژن، جداسازی اکسیژن از هوا

چکیده

غشاهای چگال پروسکایتی (LSCF) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ ، $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ (SCF) و $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ (BSCF) با استفاده از روش تشکیل کمپلکس EDTA با سیترات سنتز شدند. ساختار فازی نمونه‌های پروسکایتی با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مشخص شده و نتایج جذب اتمی و پلاسمای القایی، تأیید کننده فرمول تئوری پروسکایت‌های تشکیل شده است. با تغییر پارامترهای موثری مثل ضخامت غشا، فشار جزئی اکسیژن در خوراک، دما و نوع مواد به کار رفته در ساختار پروسکایت‌ها، شار عبوری اکسیژن اندازه‌گیری و بهینه‌سازی شد. شار اکسیژن در محدوده دمایی بین ۱۰۷۳ تا ۱۲۲۳ کلوین و فشار جزئی اکسیژن بین ۰/۱ تا ۱ بار در جریان خوراک شامل اکسیژن و نیتروژن اندازه‌گیری شد. در محدوده دمایی بررسی شده، میزان عبور دهی اکسیژن در سه پروسکایت به صورت $\text{BSCF} > \text{SCF} > \text{LSCF}$ بود که محاسبات مربوط به پارامترهای کریستالوگرافی مثل انرژی شبکه و حجم آزاد نیز این نکته را تأیید می‌نماید. تغییرات خطی شار نفوذ اکسیژن با نسبت لگاریتم نپرن فشارهای جزئی اکسیژن در دو سمت غشا ($\ln(P_2/P_1)$) نشان دهنده آن است که نفوذ توده‌ای، مرحله کنترل کننده سرعت شار نفوذ می‌باشد.

مقدمه

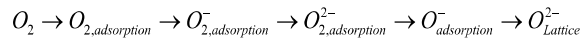
جداسازی هوا برای تولید اکسیژن و نیتروژن به عنوان یکی از فرایندهای مهم در صنایع شیمیایی تلقی می‌شود. اکسیژن مورد استفاده در صنایع مختلف، از روش‌هایی مثل تقطیر در دماهای پایین^۱، جداسازی غشایی با کمک اختلاف در حلالیت و نفوذ اکسیژن و نیتروژن و یا با استفاده از جذب سطحی و انتخاب پذیری یکی از مواد تولید می‌شود [۱]. با استفاده از غشاهای سرامیکی چگال از نوع پروسکایتی که دارای قابلیت هدایت یونی و الکترونی^۲ می‌باشند، منحصراً می‌توان جداسازی اکسیژن از هوا را در دماهای بالا انجام داد. این قابلیت با غیر استوکیومتری کردن اکسیژن موجود در ساختار پروسکایت و ایجاد جاهای خالی اکسیژن^۳ انجام می‌شود [۲].

1. Cryogenic

2. Mixed Ionic Electronic Conduct

3. Oxygen Vacancy

است، عبور یون اکسیژن از غشا به صورت زیر خواهد بود: الف- اکسیژن مولکولی از سمت خوراک، تحت فشار جزئی بالای اکسیژن جذب سطح می‌شود و اکسیژن جذب شده به یون‌های اکسیژن و حفره‌های الکترونی تجزیه می‌شود.



نیروی رانش در انتقال اکسیژن، اختلاف فشار جزئی اکسیژن در دو طرف غشا می‌باشد. در دمای بالا، انرژی لازم برای تحرک یون‌ها فراهم شده و در فصل مشترک فاز جامد و گاز، واکنش زیر طبق روابط کروگر-وینک^۲ انجام می‌شود [۱۱].



در رابطه بالا $V_{O}^{\bullet\bullet}$ نشان‌دهنده جاهای خالی اکسیژن است که به وسیله جای‌گزینی کاتیون‌ها در موضع A و B تشکیل شده است. O_x^O اکسیژن شبکه‌ای موجود در کریستال و h حفره الکترونی می‌باشد. نقص اکسیژنی در واقع همان نقص یونی قابل حرکت است که به منظور ختنی نگه داشتن بار حاصل از جای‌گذاری کاتیون فلزی با ظرفیت کمتر، ایجاد می‌شود.

ب- گونه آنیونی O^{2-} و الکترون‌ها تحت گرادیان فشار جزئی اکسیژن به سمت دیگر غشا نفوذ پیدا می‌کنند.

ج- یون‌های اکسیژن در سمت دیگر غشا با یکدیگر ترکیب شده و به مولکول اکسیژن تبدیل می‌شوند [۱۲].

غشاهای پروسکایتی چگال در انجام واکنش‌هایی نظیر زوج شدن اکسایشی متان^۱ برای تولید اتان و اتیلن [۳ و ۴] و اکسیداسیون جزئی متان در تولید گاز سنتز نیز استفاده می‌گردند [۵-۸].

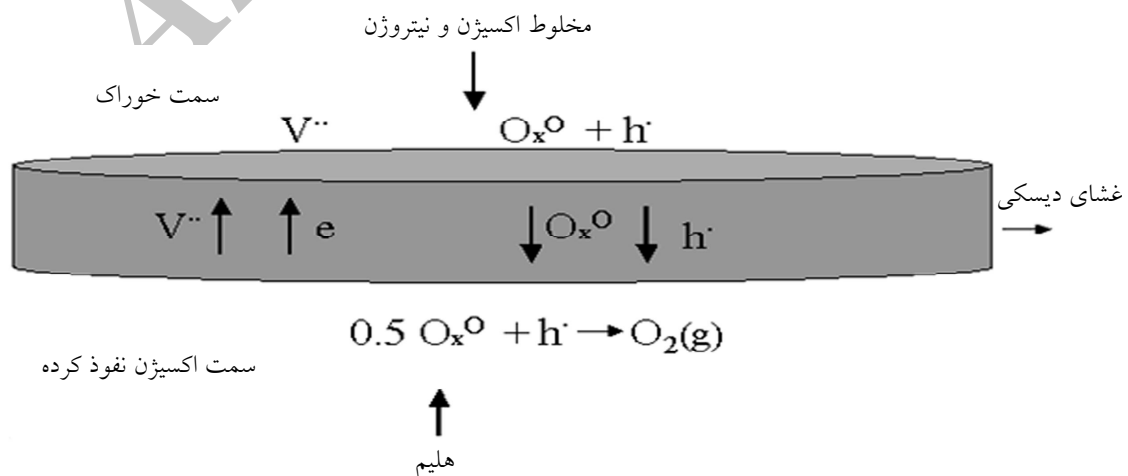
مواد پروسکایتی و ساختار آنها

ساختار عمومی مواد کانی پروسکایتی به صورت ABO_3 تعریف شده است که A و B کاتیون و O آنیون اکسیژن است. دماهای بالا به عنوان عامل محرک یون‌ها و جهش الکترون‌ها می‌باشد. کاتیون‌های تشکیل‌دهنده پروسکایت، در هدایت‌پذیری این مواد جایگاه ویژه‌ای دارند [۹]. آنچه پروسکایت‌ها را منحصر به فرد می‌سازد، تغییرات زیاد غیر استوکیومتری بودن اکسیژن در محدوده گسترده‌ای از دما و فشار جزئی اکسیژن می‌باشد. در واقع ترکیبات جدید به طور انتخاب‌پذیر، اکسیژن را در دمای بالای ۵۷۳ K جذب می‌نمایند [۱۰].

مکانیسم عبور اکسیژن در غشای پروسکایتی

یکی از دلایل استفاده از غشاهای پروسکایتی، نوع مکانیسم عبور مواد می‌باشد. این غشاها نسبت به یون اکسیژن به طور انتخاب‌پذیر عمل کرده و گونه‌های مختلف اکسیژنی O^{2-} تولید می‌کنند.

چگونگی مکانیسم عبور اکسیژن جهت درک بهتر در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشخص



شکل ۱- مکانیسم عبور اکسیژن در سطح غشا

1. Oxidative Coupling of Methane (OCM)
2. Kroger-vink

نسبت‌های استوکیومتری از نمک‌های نیترات استرانسیوم، لانتانیم، کبالت و آهن به محلول اتیلن دی آمین تترا استیک اسید و آمونیاک (۸ مولار) که دارای pH در حدود ۹ است، اضافه شدند. مقدار مولی EDTA، ۱/۵ برابر مجموع مول‌های فلزی می‌باشد. سپس اسید سیتریک که مقدار مولی آن برابر مجموع مول‌های فلزی بود، به مخلوط اضافه شده و پس از آن pH محلول در حدود ۶ تنظیم شد. محلول آلبالویی رنگ به دست آمده به مدت ۳ روز در معرض هوا خشک و سپس در آن تحت خلا در دمای ۴۷۳ K سوزانده شد که محصول آن به صورت یک سیاه رنگی درآمد. ماده حاصل در داخل کوره در دمای ۱۲۲۳ K به مدت ۵ ساعت و با سرعت گرمایش و سرمایش ۲ °C/min کلسینه شد.

تهیه غشای پروسکایتی

پس از مش بندی پودر کلسینه شده پروسکایتی، با استفاده از پرس فولاد ضد زنگ با قطر ۱۳ mm پودر تحت فشار بالا در حدود ۴۰۰ MPa به شکل دیسک درآمد. برای پخت و چگال شدن نهایی دیسک و استفاده از آن به عنوان غشا، عمل پخت دیسک‌ها در دمای بین ۱۳۷۳ تا ۱۴۷۳ K به مدت ۵ تا ۱۰ ساعت انجام شد.

تعیین مشخصات مواد

دانشیته غشاهای به دست آمده با روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد [۲۳]. فقط آن دسته از غشاهایی که دارای دانشیته نسبی بالاتر از ۹۰٪ نسبت به مقدار تئوری بودند، برای آزمایش‌های راکتوری مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار کریستالی مواد کلسینه شده با پراش اشعه ایکس با اسکن 2θ (XRD)، فیلیپس PW مدل ۱۸۴۰، با تابش $\text{Cu K}\alpha$ تعیین گردید. فرمول تجربی پروسکایت تهیه شده و استوکیومتری یون‌های فلزی به وسیله دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی (مدل پرکین المر-۲۰۰ AA) و پلاسمای جفت شده القایی (ICP,400) بررسی شدند.

سیستم آزمایشگاهی عبور دهی اکسیژن از غشا شمایی از سیستم غشایی استفاده شده در آزمایش‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است.

هر کدام از مراحل واکنش‌های تبادل اکسیژن بین فاز گاز و سطح اکسیدی و یا نفوذ از غشا ممکن است مرحله تعیین کننده سرعت واکنش باشند. تحقیقات زیادی بر روی شدت نفوذ اکسیژن در غشاهای چگال با هدایت یونی و الکترونی در شرایط مختلفی مثل تغییر دما، فشار جزئی اکسیژن و اجزای ساختار پروسکایتی انجام گرفته است [۱۳-۲۱].

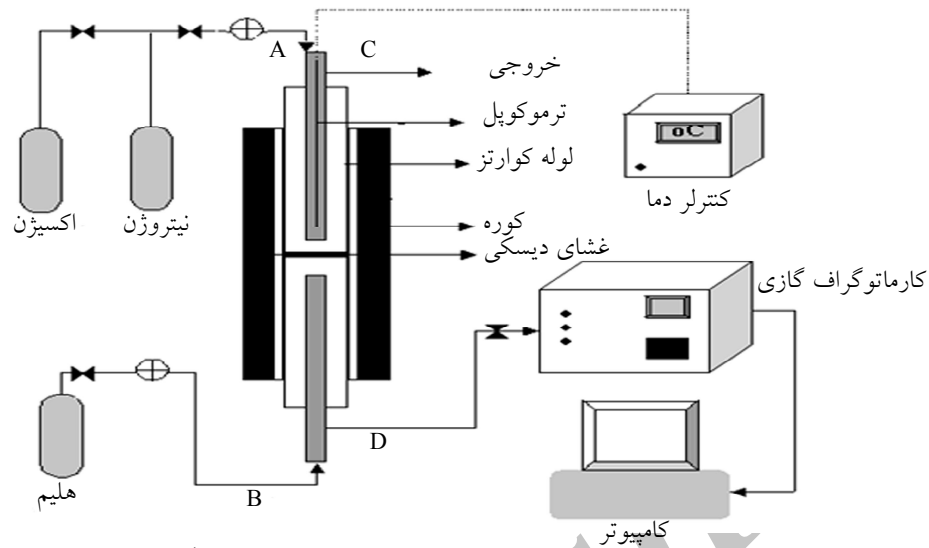
برای سنتز ماده اولیه پروسکایتی از روش‌هایی مثل کمپلکس سازی با اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) [۱۲] و یا هم‌رسوبی [۲۲] استفاده می‌شود. در روش کمپلکس سازی با EDTA، محلولی از نمک‌های نیترات در EDTA تهیه می‌شود. در روش هم‌رسوبی، محلولی از مخلوط نمک‌های نیترات با محلول هیدروکسید پتاسیم واکنش داده و رسوب تشکیل شده در چند مرحله شستشو داده می‌شود. در این شستشو مقداری از فلز به کار رفته در ساخت پروسکایت وارد پساب شده و امکان تشکیل پروسکایت، با فرمول تئوری مورد نظر کمتر است [۲۲].

در کار حاضر، پروسکایت‌های $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ و $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ با روش کمپلکس‌سازی با EDTA سنتز شده و از روش‌های دستگاهی مثل جذب اتمی و پراش اشعه X برای تأیید و شناسایی ساختارهای پروسکایتی استفاده شده است. مزیت استفاده از روش کمپلکس‌سازی با EDTA نسبت به روشی مثل هم‌رسوبی، تشکیل پروسکایت خالص مطابق با درصد‌های تئوری مورد نظر در فرمول آن می‌باشد. با توجه به اهمیت کاتیون‌های مورد استفاده در ساختار غشا و اثر پارامترهای کریستالوگرافی در میزان نفوذ اکسیژن، اثر جاننشینی کاتیون‌ها در سایت A مورد مطالعه قرار گرفت. شار نفوذ اکسیژن برای این غشاها تعیین گردید و همچنین پارامترهای مؤثر بر نفوذ اکسیژن مثل اثر دما، فشار جزئی خوراک و ضخامت در پروسکایت‌ها بررسی شد.

روش کار

سنتز پودر پروسکایتی

برای ساخت پروسکایت‌های BSCF، LSCF و SCF از روش کمپلکس‌سازی با EDTA و سیترات استفاده شد [۴]. براساس فرمول تئوری پروسکایت مورد نظر، به ترتیب



شکل ۲- شمایی از سیستم غشایی استفاده شده در آزمایشات

سمت گاز هلیوم، F شدت جریان گاز خروجی در همان سمت و S سطح مفید غشا است.

نتایج و بحث

مشخصات مواد غشایی

شکل ۳ الگوی پراش اشعه X از سه پروسکایت ساخته شده BSCF، LSCF و SCF را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی XRD می‌توان گفت که هر سه پودر تهیه شده پس از کلسیناسیون در شرایط اتمسفریک دارای ساختار مکعبی شکل پروسکایتی با گروه فضایی $Pm1/3m$ می‌باشد که موافق با نتایج سایر منابع است [۲۶-۲۸].

با توجه به ساختار مکعبی و خالص پروسکایت به دست آمده و عدم وجود پیک‌های اضافی در الگوی پراش اشعه X ، می‌توان گفت دمای کلسیناسیون برای رسیدن به این ساختار مناسب بوده است. ماکزیمم شدت نوار در زاویه $30^\circ = 2\theta$ برای SCF، LSCF و BSCF به ترتیب در حدود ۴۷۹، ۸۴۱ و ۵۷۰ می‌باشد. با توجه به این که درصد فلزات در ترکیب غشای پروسکایتی بر میزان نفوذ اکسیژن از پروسکایت تأثیرگذار است، برای اطمینان از حصول درصد‌های مناسب از فلزات تشکیل دهنده در نمونه‌های پروسکایتی BSCF، LSCF و SCF، از روش جذب اتمی و پلاسمای جفت شده القایی استفاده گردید که نتایج آن در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

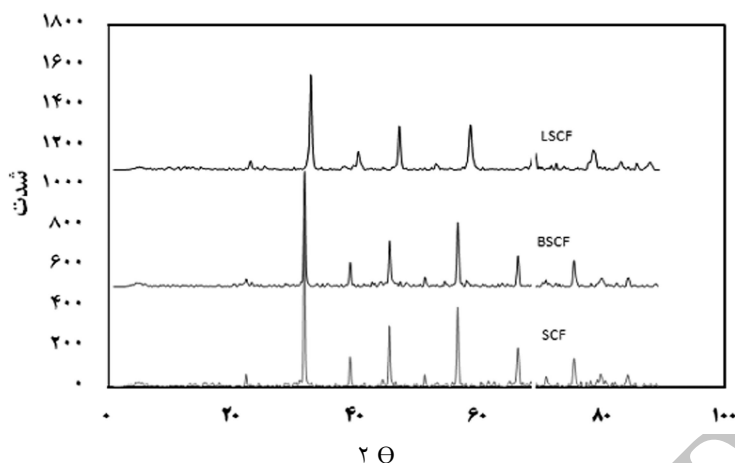
سیستم راکتور غشایی شامل دو لوله کوارتز، واشرهای پیرکس برای آب بندی سیستم و غشای دیسکی می‌باشد. غشای دیسکی در وسط، واشرهای نازک پیرکس در دو طرف آن و دو لوله کوارتز روی واشرها قرار می‌گیرد. دو لوله استیل به عنوان ورودی‌های خوراک اکسیژن - نیتروژن و هلیوم از بالا و پایین وارد لوله‌های کوارتز می‌شوند.

از یک سمت غشا، مخلوطی از اکسیژن و نیتروژن و از سمت دیگر جریانی از هلیوم وارد می‌شود. این مجموعه داخل کوره استوانه‌ای الکتریکی قرار داده شده که مجهز به کنترلر دمایی است. برای آب بندی راکتور، سیستم تا 1223 K حرارت داده شد که در این دما واشرهای پیرکس کاملاً نرم شده و عمل آب بندی آن انجام می‌شود [۲۴-۲۵].

برای کنترل نشتی گاز در سمت خوراک، از جریان نیتروژن و در قسمت دیگر از هلیوم استفاده شد. در طول آزمایش جریان خروجی از بخش نفوذ کرده محصول به صورت همزمان توسط کروماتوگراف گازی آنالیز می‌گردد. شدت جریان مخلوط گازهای نیتروژن و اکسیژن در بخش خوراک در تمامی آزمایش‌ها ثابت و برابر 150 ml/min است. در صورت آب بندی کامل سیستم، میزان شار جریان اکسیژن عبوری (J_{O_2}) از میان غشا با رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$J_{O_2} = C_{O_2} \times F/S \quad (2)$$

که در آن C_{O_2} غلظت اکسیژن نفوذ کرده در گاز خروجی در



شکل ۳- الگوی پراش اشعه X برای سه پروسکایت BSCF، LSCF و SCF پس از کلسیناسیون در دمای ۱۲۲۳ K و فشار اتمسفریک

جدول ۱- مقایسه نتایج داده‌های جذب اتمی نمونه‌های سنتز شده BSCF، LSCF و SCF با مقادیر تئوری

ترکیب % (وزنی/وزنی)	LSCF		BSCF		SCF	
	تجربی	تئوری	تجربی	تئوری	تجربی	تئوری
La	۳۸/۲۱	۳۷/۰۸	-	-	-	-
Sr	۱۵/۵۲	۱۵/۵۹	۱۹/۹۲	۲۰/۰۲	۴۷/۰۶	۴۵/۱۸
Ba	-	-	۳۱/۸۵	۳۱/۳۸	-	-
Co	۱۹/۵۷	۲۰/۹۸	۲۰/۴۳	۲۱/۵۴	۲۴/۱۲	۲۴/۳۱
Fe	۴/۹۱	۴/۹۷	۵/۱۲	۵/۱۰	۵/۷۱	۵/۷۵

همان گونه که در شکل‌های ۴ تا ۶ دیده می‌شود، با جایگزینی کاتیون A با یون‌های استرانسیوم، باریم و لانتانیم، میزان شار نفوذ اکسیژن تغییر یافته است، به طوری که در مورد پروسکایت BSCF بالاترین نفوذ اکسیژن مشاهده می‌شود. در توجیه تغییرات شار نفوذ اکسیژن با جایگزینی یون‌های کاتیون A، می‌توان به رابطه پارامترهای کریستالوگرافی و میزان عبور اکسیژن اشاره کرد. این پارامترها شامل انرژی پیوندی متوسط مابین اکسیژن و فلز (ABE) مربوط به شبکه پروسکایت، حجم آزاد (V_F) و شعاع بحرانی (r_c) می‌باشند. انرژی شبکه یا متوسط انرژی پیوندی فلز - اکسیژن ABE از چرخه بورن هابر حاصل می‌شود. برای یک پروسکایت ایده‌آل که در آن کاتیون سایت A با عدد کوردیناسیون ۱۲ و کاتیون سایت B با عدد کوردیناسیون ۶ است، انرژی پیوندی از روش زیر به دست می‌آید.

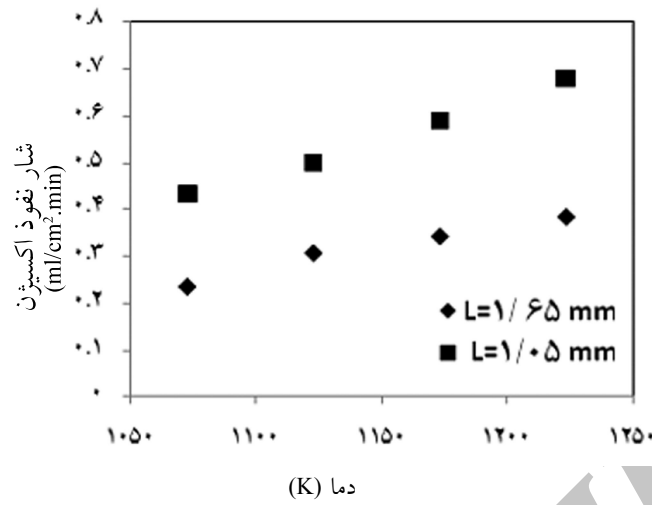
$$ABE = \Delta(A-0) + \Delta(A'-0) + \Delta(B-0) + \Delta(B') \quad (3)$$

که در آن A' و B' به ترتیب کاتیون‌های جایگزین برای سایت‌های A و B هستند.

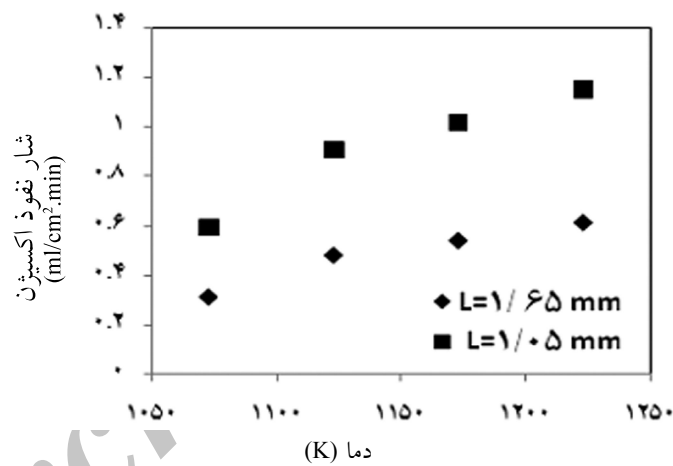
این نتایج نشان می‌دهد که درصد اجزای تشکیل دهنده پروسکایت هماهنگی خوبی با مقادیر تئوری داشته و روش کمپلکس سازی در تهیه این نوع پروسکایت‌ها مناسب می‌باشد.

بررسی نفوذ اکسیژن از غشا

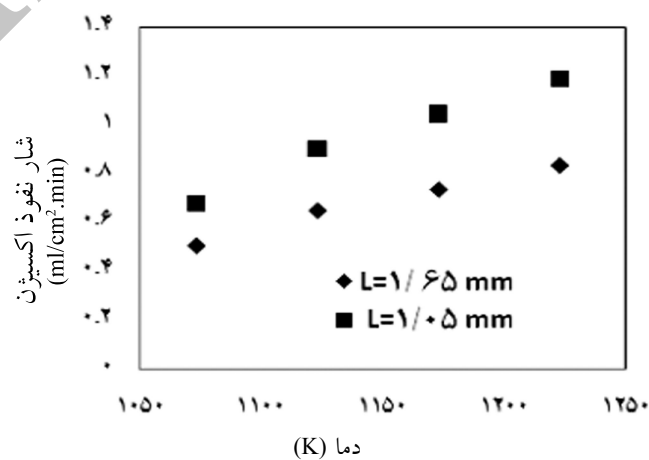
در بررسی و مطالعه نفوذپذیری اکسیژن، شرایط عملیاتی و اجزای مواد استفاده در پروسکایت نقش مهمی در شار نفوذ اکسیژن دارند. در شکل‌های ۴ تا ۶ اثر دما، اجزای استفاده شده در ساختار پروسکایت و ضخامت غشا بر میزان شار نفوذ اکسیژن برای سه پروسکایت BSCF، LSCF و SCF بررسی شده است. برای محاسبه شار نفوذ اکسیژن به صورت تجربی از رابطه ۲ استفاده می‌شود. مطابق این شکل‌ها دما از ۱۰۷۳ تا ۱۲۲۳ K تغییر می‌کند که با افزایش دما، میزان شار نفوذ همواره افزایش یافته است. افزایش نفوذ در دمای بالا در نتیجه افزایش تحرک یون‌ها و جاهای خالی اکسیژن می‌باشد.



شکل ۴- شار عبور اکسیژن از غشا برای پروسکایت LSCF به صورت تابعی از دما برای غشاهایی با ضخامت ۱/۶۵ mm و ۱/۰۵



شکل ۵- شار عبور اکسیژن از غشا برای پروسکایت SCF به صورت تابعی از دما برای غشاهایی با ضخامت ۱/۶۵ mm و ۱/۰۵



شکل ۶- شار عبور اکسیژن از غشا برای پروسکایت BSCF به صورت تابعی از دما برای غشاهایی با ضخامت ۱/۶۵ mm و ۱/۰۵

غشای پروسکایتی به طور هم زمان دارای حجم آزاد بالا و انرژی شبکه پایین باشد، می توان میزان عبور بالایی برای اکسیژن پیش بینی کرد. پروسکایت BSCF دارای انرژی شبکه نسبتاً پایینی است و از طرفی دارای بالاترین حجم آزاد نیز می باشد. بدین ترتیب بالاترین میزان شار عبور اکسیژن برای این پروسکایت حاصل شده است. با توجه به نتایج جدول ۳، اگر چه پروسکایت LSCF دارای حجم آزادی در حدود SCF است، ولی انرژی شبکه بالای آن، فاکتور موثرتری بوده و میزان شار عبوری را کاهش می دهد.

جدول ۲- شعاع یونی کاتیون های سایت A و B [۳۱]

نام کاتیون	عدد کوردیناسیون	شعاع یونی (پیکومتر)
La	۸	۱۳۰
Sr	۱۲	۱۵۸
Ba	۱۲	۱۷۵
Co	۶	۸۸/۵
Fe	۶	۷۸/۵

جدول ۳- پارامترهای کریستالوگرافی مواد پروسکایتی ساخته شده

r_c (Å)	V_F (Å) ³	ABE (kJ/mol)	Perovskite
۰/۸۹۲۸	۲۱/۶	۳۲۷/۰	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}
۰/۸۶۴۲	۲۴/۴	۲۵۵/۰	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}
۰/۸۶۱۷	۲۱/۱	۲۵۶/۶	SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}

با مقایسه شار نفوذ اکسیژن برای دو پروسکایت LSCF و SCF در شکل های ۴ و ۵ مشخص می شود که میزان نفوذ اکسیژن با جانشینی لانتانیم با استرانسیوم افزایش می یابد. مطابق با گزارشات موجود در منابع، پروسکایت SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} بالاترین نفوذ اکسیژن را در بین گروه های La_{1-y}Sr_yCo_xFe_{1-x}O_{3-δ} دارد [۱۶ و ۳۲]. در مورد گروه (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} عناصری مثل کبالت و استرانسیوم باعث افزایش نفوذ اکسیژن شده ولی کاهش پایداری شیمیایی ترکیب پروسکایتی را به همراه دارند. علت این امر، افزایش جاهای خالی اکسیژنی و هدایت پذیری بالای یونی می باشد که افزایش این حفرات، خود باعث تخریب ساختار شبکه پروسکایت می شود و به صورت تفکیک فاز پروسکایتی و شکل گیری مواد مثل کربنات استرانسیوم، اکسید استرانسیوم، اکسید کبالت

معادله های مربوط به A' و B' مشابه A و B هستند و $\Delta(A-O)$ و $\Delta(B-O)$ با معادله های زیر قابل محاسبه اند.

$$\Delta(A-O) = \frac{X_A}{12m} (\Delta H_{AmOn} - m\Delta H_A - \frac{n}{2} D_{O_2}) \quad (۴)$$

$$\Delta(B-O) = \frac{X_B}{12m} (\Delta H_{BmOn} - m\Delta H_B - \frac{n}{2} D_{O_2}) \quad (۵)$$

که در آن X_B و X_A جزء مولی فلز A و B و ΔH_{AmOn} و ΔH_{BmOn} به ترتیب گرمای تشکیل A_mO_n و B_mO_n در دمای ۲۹۸ K می باشند. ΔH_B و ΔH_A به ترتیب گرمای تصعید فلز A و B در دمای ۲۹۸ K و D_{O_2} انرژی تجزیه اکسیژن است که برابر ۵۰۰ KJ/mol می باشد. به طور کلی، بالاترین ABE احتمالاً مربوط به تفکیک آسان تر اکسیژن سطحی و همچنین انتقال بهتر اکسیژن در توده است [۱].

اندازه کوچک ترین بعد مسیر حرکت یون اکسیژن، شعاع بحرانی نامیده می شود و برای یون اکسیدی که بخواهد بین دو نقطه پرش کند، باید از مکانی که به وسیله کاتیون ها احاطه شده، عبور نماید [۲۹]. شعاع این مکان در واقع همان شعاع بحرانی است و بیان گر محیطی است که به وسیله کاتیون های سایت A و سایت B شکل گرفته و از میان آنها آنیون متحرک عبور می کند. برای محاسبه شعاع بحرانی از معادله زیر استفاده می شود [۲۹].

$$r_c = \frac{\frac{3}{4}a_0 - r_A^2 + r_B^2 - \sqrt{2a_0 r_B}}{2r_A - 2r_B + \sqrt{2a_0}} \quad (۶)$$

r_A و r_B شعاع کاتیون های A و B و a_0 پارامتر شبکه ای برای ساختار مکعبی می باشد. حجم آزاد (V_F) برای یک شبکه از طریق تفریق حجم یونی کاتیون O²⁻ در واحد حجم سلول از حجم کلی واحد به دست می آید که برای یک سلول مکعبی پروسکایت به صورت زیر محاسبه می شود:

$$V_F = a_0^3 - \frac{4}{3}\pi(r_A^3 + r_B^3 + (3-\delta)r_O^3) \quad (۷)$$

در رابطه بالا، r_O شعاع O²⁻ است [۱]. بالا بردن حجم آزاد، سبب کم شدن فعالیت پروسکایت می شود، زیرا حجم آزاد، فضای فعالیت را برای انتقال یون ها فراهم می کند [۳۰].

شعاع یونی کاتیون های سایت A و B برای پروسکایت های BSCF، LSCF و SCF در جدول ۲ [۳۱] و همچنین پارامترهای کریستالوگرافی برای مواد پروسکایتی BSCF، LSCF و SCF در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به توضیحات و تعاریف فوق، در صورتی که یک

ضخامت LC، هر دو عامل فوق کنترل کننده عبور اکسیژن از غشا هستند. بنابراین دانستن مکانیسم عبور اکسیژن از میان پروسکایت بسیار اهمیت دارد. رابطه شار برای گونه i با بار الکتریکی Z_i ، با محدود کردن نفوذ فقط در جهت x به صورت زیر است [۳۷]:

$$j_i = \frac{-\sigma_i}{z_i F^2} \frac{\partial \eta_i}{\partial x} \quad (8)$$

در این معادله، σ_i هدایت پذیری گونه i ، F ثابت فارادی و η_i پتانسیل الکتروشیمیایی است که به صورت معادله زیر تعریف می‌شود:

$$\eta_i = \mu_i + Z_i F \phi \quad (9)$$

در این رابطه μ_i پتانسیل شیمیایی گونه i و ϕ پتانسیل الکتریکی است.

با فرض آنکه گونه‌های باردار در حال حرکت، شامل آنیون اکسیژن (O^{2-})، حفره الکترونی (h^+) و الکترون‌ها (e^-) است و با توجه به این که بار الکتریکی حفره، الکترون و گونه باردار اکسیژن به ترتیب به صورت ($Z_{O^{2-}} = -2$ و $Z_{e^-} = -1$ ، $Z_{h^+} = +1$) می‌باشد، معادله خلاصه شده زیر به دست می‌آید:

$$j_{O^{2-}} = \frac{-\sigma_{O^{2-}}(\sigma_{e^-} + \sigma_{h^+})}{8(\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-} + \sigma_{h^+})F^2} \frac{\partial \mu_{O_2}}{\partial x} \quad (10)$$

در رابطه بالا پتانسیل شیمیایی اکسیژن طبق معادله زیر به دست می‌آید:

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln P_{O_2} \quad (11)$$

در این معادله، $\mu_{O_2}^0$ پتانسیل شیمیایی استاندارد در دمای T و R ثابت گازها می‌باشد. با توجه به این که j_{O_2} نصف مقدار $j_{O^{2-}}$ می‌باشد، لذا شار اکسیژن به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$j_{O_2} = \frac{RT}{16F^2 L} \int_{\ln P_{O_2}}^{\ln P_{O_2}^0} \frac{\sigma_{O^{2-}}(\sigma_{e^-} + \sigma_{h^+})}{(\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-} + \sigma_{h^+})} d \ln P_{O_2} \quad (12)$$

در تعدادی از پروسکایت‌های بررسی شده با توجه به این که هدایت‌پذیری الکترونی ($\sigma_{e^-} + \sigma_{h^+}$) نسبت به هدایت‌پذیری یونی $\sigma_{O^{2-}}$ خیلی بزرگ‌تر است، می‌توان فرمول بالا را به صورت زیر ساده‌تر کرد:

$$j_{O_2} = \frac{RT}{16F^2 L} \left(\frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \right) \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (13)$$

معادله ۱۳ در واقع معادله واگنر است [۲ و ۳۸] که برای عبور اکسیژن از توده توسط نفوذ یون اکسیژن استفاده می‌شود. در این رابطه L ضخامت، P_1 و P_2 فشار جزئی

و اکسید لانتانیم در آزمایشات پراش اشعه X نشان داده می‌شود [۴]. این امر به مرور باعث کاهش شار اکسیژن و در نهایت نقص غشایی می‌گردد [۳۳ و ۳۴]. همچنین در منابع گزارش شده است که برای افزایش پایداری ساختار پروسکایت در موضع A می‌توان تا حد امکان از باریم به جای استرانسیوم استفاده نمود. کاتیون باریم با اندازه یونی (pm) ۱۶۱ نسبت به استرانسیوم با اندازه یونی (pm) ۱۴۴ در محیطی با عدد کوردیناسیونی ۱۲ پایداری ساختاری بالاتری را ایجاد می‌کند [۳۵].

شار نفوذ اکسیژن دو ترکیب پروسکایتی SCF و BSCF در دمای بالا، مشابه است ولی در دما و فشار جزئی پائین، پروسکایت BSCF دارای فلاکس نفوذ اکسیژن بالاتری نسبت به SCF می‌باشد. دلیل این امر وجود ساختار برون میلریت^۱ در دمای پائین برای SCF است که در این ساختار جاهای خالی اکسیژن به طور منظم در یک سطر چیده شده است. در فازهایی که جاهای خالی اکسیژن تمایل به چیدمان منظم دارند، میزان نفوذپذیری اکسیژن پائین‌تر است. با انتقال از فاز برون میلریت در SCF به فاز پروسکایتی، ضریب انبساط حرارتی منفی در یک بازه دمایی محدود به وجود آمده و این انتقال فاز می‌تواند موجب استرس و دگرگونی در ساختار پروسکایت گردد. در صورتی که در ترکیب BSCF، با تغییر دما و فشار، فاز پروسکایتی حفظ می‌گردد [۳۶].

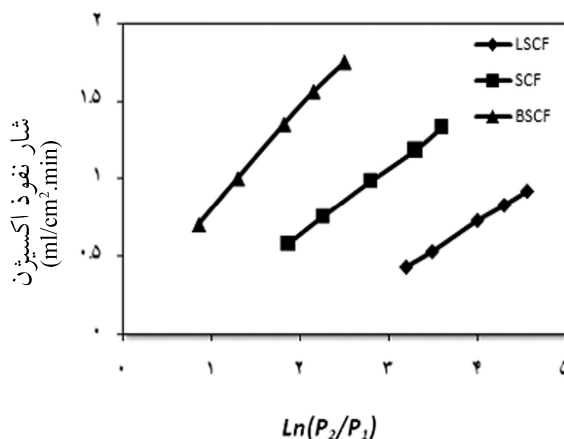
مطابق با نتایج موجود در شکل‌های ۴ تا ۶ با افزایش ضخامت غشا از ۱/۰۵ به ۱/۶۵ میلی‌متر برای هر سه پروسکایت، میزان شار نفوذ اکسیژن به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. این نتیجه، نشان دهنده آن است که مطابق با معادله واگنر^۲ ضخامت نسبت عکس با میزان شار نفوذ اکسیژن دارد.

شار نفوذ اکسیژن در غشا به وسیله دو فاکتور نفوذ توده‌ای در غشا و تبادل اکسیژن در سطح غشا کنترل می‌شود. برای تشخیص فاکتور کنترل کننده شار نفوذ، از پارامتری به نام ضخامت ویژه (LC) استفاده می‌شود. در ضخامت‌های بالاتر از LC، عبور اکسیژن از طریق نفوذ یون اکسیژن از توده و در ضخامت‌های کمتر از LC، عبور اکسیژن با فرآیند تبادل سطحی کنترل می‌گردد. در محدوده

1. Brownmillerite
2. Wagner

اکسیژن در سمت خوراک و جریان نفوذ کرده در دو سمت غشا است. σ_1 و σ_2 هدایت پذیری یونی و الکترونی اکسیژن در پروسکایت غشایی را نشان می‌دهد. مطابق معادله ۱۳ شار نفوذی اکسیژن (J_{O_2})، با دما و نسبت لگاریتم نپین فشارهای جزئی اکسیژن در دو سمت غشا رابطه خطی و با ضخامت غشا رابطه معکوس دارد [۲]. به عبارت دیگر اگر شار نفوذی اکسیژن رابطه خطی با نسبت $(\ln(P_2/P_1))$ داشته باشد، نفوذ توده‌ای مرحله کنترل کننده سرعت می‌باشد [۳۹].

در شکل ۷ رابطه خطی بین نفوذ اکسیژن (J_{O_2}) و نسبت



شکل ۷- شار نفوذ اکسیژن برای سه پروسکایت مورد مطالعه به عنوان تابعی از $\ln(P_2/P_1)$ در دمای ۱۱۵۳ K، ضخامت ۱ mm و فشار جزئی اکسیژن بین ۱ - ۰/۱ بار

مشخص شد پروسکایت BSCF دارای انرژی شبکه نسبتاً پایینی است و از طرفی دارای بالاترین حجم آزاد نیز می‌باشد. بدین ترتیب بالاترین میزان شار عبور اکسیژن برای این پروسکایت حاصل شده است. با افزایش دما از ۱۰۷۳ به ۱۲۲۳ K و فشار از ۰/۱ به ۱ bar شار نفوذی اکسیژن افزایش یافت. نتایج نشان داد شار عبوری اکسیژن از معادله واگنر پیروی کرده و سرعت عبور اکسیژن توسط عامل نفوذ توده‌ای کنترل می‌شود.

قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب امتنان خود را از مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی نفت ایران به جهت حمایت مالی از تحقیقات منتهی به این نتایج، اعلام می‌دارند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پودر پروسکایتی BSCF، LSCF و SCF با استفاده از روش کمپلکس EDTA با سترات سنتز و سپس کلسینه شد و پس از تبدیل شدن به دیسک غشایی در دمای بین ۱۳۷۳ تا ۱۴۷۳ K به صورت کاملاً چگال درآمد. پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که مواد کلسینه شده BSCF، LSCF و SCF دارای ساختار خالص پروسکایتی می‌باشند. همچنین نتایج آزمایشات جذب اتمی و پلاسمای جفت شده القایی نشان داد که درصد فلزات تشکیل دهنده پروسکایت با مقادیر تئوری و فرمول ارائه شده برای پروسکایت هم‌خوانی دارد. بررسی نفوذ اکسیژن نشان داد که در صورت جایگزینی لاتانیم با استرانسیم و باریم در ساختار پروسکایت، میزان شار عبوری اکسیژن افزایش می‌یابد. همچنین با محاسبه پارامترهای کریستالوگرافی

مراجع

- [1] Li S., Jin W., Huang P., Xu N., Shi J., Lin Y.S., Hu M. Z.C. and Payzant E.A., "Comparison of oxygen permeability and stability of perovskite type $La_{0.2}A_{0.8}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.38, pp.2963-2971, 1999.
- [2] Burggraaf A.J. and Cot L., *Fundamental of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, Langmuir, 1997.
- [3] Xu Sh. and Thomson W., "Perovskite-type oxide membranes for the oxidative coupling of methane", *Ceramics processing*, Vol. 43, pp.2731-2740, 1997.
- [4] Elshof J.E., van Hassel B.A. and Bouwmeester H.J.M., "Activation of methane using solid oxide membranes", *Catal. Today*, Vol. 25, pp.397-402, 1995.
- [5] Balachandran U., Dusek J T., Maiya P S., Ma B., Mieville RL., Kleefish MS. and Udovich CA, "Ceramic membrane reactor for converting methane to syngas", *Catal. Today*, Vol. 36, pp.265-272, 1997.
- [6] Wang H.H., Cong Y. and Yang W.S., "Investigation on the partial oxidation of methane to syngas in a tubular $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane reactor", *Catal. Today*, Vol. 82, pp.157-166, 2003.
- [7] Tsai CY., Dixon AG., Moser WR. and Ma YH., "Dense perovskite membrane reactors for the partial oxidant of methane to syngas", *AIChE J.*, Vol. 43, pp.2741-2750, 1997.
- [8] Wang H.H., Cong Y. and Yang WS., "Partial oxidation of methane to syngas in tubular oxygen-permeable reactor", *Chine. Sci. Bull.*, Vol. 47, pp.534-537, 2002.
- [9] Carter S., Selcuk A., Chater R.J., Kajda J., Kilner J.A. and Steele B.C.H., "Oxygen-transport in selected non-stoichiometric perovskite-structure", *Solid. State. Ionics*, Vol. 53, pp.597-600, 1992.
- [10] Lin Y. S., McLean D. L., Zeng Y., High Temperature Adsorption Process, US Patent 6,059,858, 2000.
- [11] Krger. F.A., *The chemistry of in perfect crystals*, Holland Pub, 1974
- [12]. Shao Z., Xing G., Dong H., Yang W. and Lin L., "Synthesis, oxygen permeation study and membrane performance of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen-permeable dense ceramic reactor for partial oxidation of methane to syngas", *Sep. Pur. Tech.*, Vol 25. pp.97-116, 2001.
- [13] Teraoka Y., Nobunaga T. and Yamazoe N., "Effect of cation substitution on the oxygen semipermeability of perovskite oxides", *Chem. Lett.*, pp. 503-506, 1988.
- [14] Mai A., Tietz F. and Stfver D., "Partial reduction and re-oxidation of iron-and cobalt containing perovskites using catalyst characterization measurement", *Solid.State.Ionics*, Vol. 173, pp. 35-40, 2004.
- [15] Beckel D., Gyger U.P.M., Florey G.A. and Gauckler L.J., "Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis", *Solid. State.Ionics*, Vol.178, pp. 407-415, 2007.
- [16] Teraoka Y., Honbe Y., Ishii J., Furukawa H. and Moriguchi I., "Catalytic effects in oxygen permeation through mixed-conductive LSCF perovskite membranes", *Solid.State.Ionics*, Vol. 152-153, pp.681-687, 2002.
- [17] Scott S.P, Mantzavinos D, Hartley A., Sahibzada M. and Metcalfe I S., "Reactivity of LSCF perovskites", *Solid. State. Ionics*, Vol.152-153, pp.777-781, 2002.
- [18] Zenga P., Rana R., Chen Z., Gua H., Shao Z., Diniz J.C. and Liu Sh., "Significant effects of sintering temperature on the performance of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ oxygen selective membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 302, pp. 171-179, 2007.

- [19] Yang D., Lua H. and Songa H., "Diffusion and permeation through $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ membranes", J. Membr. Sci, Vol. 233, pp. 45-50, 2004.
- [20] Zhang K., Ran R., Ge L., Shao Z., Jin W. and Xu N., "Systematic investigation on new $SrCo_{1-y}Nb_yO_{3-\delta}$ ceramic membranes with high oxygen semi-permeability", J. Membr. Sci, Vol. 323, pp. 436-443, 2008.
- [21] Bouwmeester H.J.M. and Burggraaf A.J., "Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation", pp. 481-553 in: The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry. Edited by Gellings, P.J. and Bouwmeester, H.J.M., CRC, BocaRaton, U.S.A, 1997.
- [22] Zeng Y., Lin Y. S. and Swartz. S. L., "Perovskite type ceramic membranes: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane", J. Membr. Sci, Vol. 150, pp. 87-98, 1998.
- [23] Ganji Babakhani E., Towfighi J. and Nazari K., "Synthesis of BSCFO Ceramics Membrane Using a Simple Complexing Method and Experimental Study of Sintering Parameters", J. Mater. Sci. Technol., Vol.26, pp. 914-920, 2010.
- [24] Mukasyan A.S., Costello C., Sherlock K.P., Lafarga D. and Varma A., "Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties", Sep. Pur. Tech, Vol. 25, pp. 117-126, 2001.
- [25] Tsai C.Y., Dixon A. G., Moser W.R. and Ma Y.H., "Dense perovskite membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas AICHE", Vol.43, pp. 2741-2750, 1997.
- [26] Vente J.F., Haije W.G. and Rak Z.S., "Performance of functional perovskite membranes for oxygen production", J. Membr. Sci., Vol.276, pp.178-184, 2006.
- [27] Yashima M., Kamioka T., "Neutron diffraction study of the perovskite-type lanthanum cobaltite $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ at 1260 °C and 394 °C", Solid State Ionics, Vol.178, PP.1939-1943, 2008.
- [28] McIntosh S., Vente J. F., Haije W.G., Blank D. H.A. and Bouwmeester H.J.M., "Phase stability and oxygen non-stoichiometry of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ measured by in situ neutron diffraction", Solid State Ionics, Vol.177, pp.833-842, 2006.
- [29] Mogensen M., Lybye D., Bonanos N., Hendriksen P.V. and Poulsen F.W., "Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides", Solid State Ionics, Vol.174 pp.279-286, 2004.
- [30] Katsuyoshi K., Hiroshi Y., Hajime H. and Tooru A., "Oxide-ion conductivity of the perovskite-type solid-solution system", $(Ba_{1-x}Sr_xLa_y)_2In_2O_{5+y}$, Ind. Eng. Chem. Res, Vol.38, pp.2963-2972, 1999.
- [31] Huheey J.E., *Inorganic Chemistry*, Harper & Row, 1983.
- [32] Teraoka Y., Zhang H.M., Furukawa S., Yamazoe N., *Oxygen permeation through perovskite-type oxides*, Chem. Lett 1743-1746, 1985.
- [33] Tsai C.Y., Dixon A.G. and Ma Y.H., "Dense perovskite $La_{1-x}A_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (A=Ba, Sr, Ca) Membrane Synthesis", Application and Characterization, J. Am. Ceram. Soc, Vol.81, pp.1437-1441, 1998.
- [34] Xu N., Li S., Jin W., Shi. J. and Lin Y.S., "Experimental and modeling study on tubular dense membranes for oxygen permeation", AICHE J., Vol.45, pp.2519-2527, 1999.
- [35] Shannon R.D., "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Crystallogr, Vol.32. pp.751-756, 1976.
- [36] McIntosh S., Vente J. F., Haije. W. G. and Blank D. H.A., "Phase stability and oxygen non-stoichiometry of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ measured by in situ neutron diffraction," Solid State Ionics, Vol.177, No.9-10, pp. 833-842, 2006.

[37] Schmalzried H., Solid State Reactions, 2nd ed., Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach-Basel.1981.

[38] Wagner C., Schottky W., Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges Z. Phys. Chem, B11 25-41,1930.

[39] Wang H., Yang W., Tablet C. and Caro J., "Oxygen diffusion in oxide crystals tracing new routes to identify the rate limiting step of oxygen permeation through perovskite membranes", Diffusion Fundamentals, Vol.2, pp.4610-4615,2005.

Archive of SID