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

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

زهرا طاهری'[®]، انسیه گنجی بابا خانی'، لآله شیرازی'، خداداد نظری' و بهرام قنبری" ۱- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی ۲- پژوهشگاه صنعتی شریف،دانشکده شیمی taheriz@ripi.ir

عكيده

88

غشاهاي چگال پروسيکايتي (LSCF) (La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₆ يا SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.6} (SCF) ي Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.6} (BSCF) 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 بهکار 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 ۱ /۰ تا ۱ بار در جریان خوراک شامل اکسیژن و نیتروژن اندازهگیری شد. در محدوده دمایی بررسی شده، میزان عبور دهی اکسیژن در سه یروسکایت به صورت BSCF>SCF>LSCF بود که محاسبات مربوط به پارامترهای کریستالوگرافی مثل انرژی شبکه و حجم آزاد نیز این نکته را تأئید مینماید. تغییرات خطی شار نفوذ اکسیژن با نسبت لگاریتم نپرین فشارهای جزئی اکسیژن در دو سمت غشا ((In(P₂/P₁)) نشان دهنده آن است که نفوذ تودهای، مرحله کنترل کننده سرعت شار نفوذ می باشد.

پر ه*رش نفت* سال بیست و دوم شماره ۶۹ صفحه ۹۷-۸۶ (۱۳۹۱

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

مقدمه

جداسازی هوا برای تولید اکسیژن و نیتروژن به عنوان یکی از فرایندهای مهم در صنایع شیمیایی تلقی می شود. اکسیژن مورد استفاده در صنایع مختلف، از روش هایی مثل تقطیر در دماهای پایین'، 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 می شود [۱]. با استفاده از غشاهای سرامیکی چگال از نوع پروسکایتی که دارای قابلیت هدایت یونی و الکترونی^۲ می باشند، منحصراً دارای قابلیت هدایت یونی و الکترونی^۲ می باشند، منحصراً داد. این قابلیت با غیر استوکیومتری کردن اکسیژن موجود در ساختار پروسکایت و ایجاد جاهای خالی اکسیژن^۳

^{1.} Cryogenic

^{2.} Mixed Ionic Electronic Conduct

^{3.} Oxygen Vacancy

مقايسه اثر كاتيونهاي لانتانيم...

غشاهای پروسکایتی چگال در انجام واکنش هایی نظیر زوج شدن اکسایشی متان برای تولید اتان و اتیلن [۳ و ٤] و اکسیداسیون جزئے متان در تولید گاز سنتز نیز استفادہ می گر دند [٥–٨].

مواد پروسکایتی و ساختار آنها

ساختار عمومي مواد كاني پروسكايتي به صورت ABO تعريف شده است که A و B کاتیون و O آنیون اکسیژن است. دماهای بالا به عنوان عامل محرک یونها و جهش الکترونها میباشد. کاتیونهای تشکیل دهنده پروسکایت، در هدایت پذیری 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 می باشد. در واقع تركيبات جديد به طور انتخاب يذير، اكسيژن را در دمای بالای K ۵۷۳ جذب می نماید [۱۰].

مکانیسم عبور اکسیژن در غشای پروسکایتی

یکی از دلایل استفاده از غشاهای پروسکایتی، نوع مکانیسم عبور مواد مي باشد. اين غشاها نسبت به يون اكسيژن به طور انتخاب پذیر عمل کرده و گونه های مختلف اکسیژنی -O² توليد مي کنند.

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



(1)

1.Oxidative Coupling of Methane(OCM)

2. Kroger-vink

است، عبور يون اكسيژن از غشا به صورت زير خواهد بود: الف- اكسيژن مولكولي از سمت خوراك، تحت فشار جزئي بالاي اكسيژن جذب سطح مي شود و اكسيژن جذب شده به یونهای اکسیژن و حفرههای الکترونی تجزیه مي شود.

 $O_2 \rightarrow O_{2,adsorption} \rightarrow O_{2,adsorption}^{-} \rightarrow O_{2,adsorption}^{2^-} \rightarrow O_{adsorption}^{-} \rightarrow O_{Lattice}^{2^-}$ نيروى رانش در انتقال اكسيژن، اختلاف فشار جزئي 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 ٔ انجام مي شود [۱۱].

 $\frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} \Leftrightarrow O_X^O + 2h^{\bullet}$

در رابطه بالا ۷۰۰ نشاندهنده جاهای خالی اکسیژن است که به وسیله جای گزینی 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 يونى قابل حركت است كه به منظور خنثى نگه داشتن بار حاصل از جای گذاری کاتیون فلزی با ظرفیت كمتر، ايجاد مي شود.

ب- گونه آنیونی ^{_0}C و الکترون ها تحت گرادیان فشار جزئي اكسيژن به سمت ديگر غشا نفوذ پيدا ميكنند. ج- يون هاي اكسيژن در سمت ديگر غشا با يكديگر تركيب شده و به مولكول اكسيژن تبديل مي شوند [١٢].

هر کدام از مراحل واکنش های 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 می شود. در روش کمپلکس سازی با EDTA، محلولی از نمکهای نیترات در EDTA تهیه می شود. در روش همرسوبی، محلولی از مخلوط نمکهای نیترات با محلول هیدروکسید پتاسیم واکنش داده و رسوب تشکیل شده در چند مرحله شستشو داده می شود. در این شستشو مقداری از فلز به کار رفته در ساخت پروسکایت وارد پسآب شده و امکان تشکیل پروسکایت، با فرمول تئوری مورد نظر کمتر است [۲۲].

در کار حاضر، پروسکایتهای _{۵-۵}Sr_{0.2}O_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-۵} با روش Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₆ و SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₆ کمپلکسسازی با EDTA سنتز شده و از روشهای دستگاهی مثل جذب اتمی و پراش اشعه X برای تائید 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 جانشینی 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

روش کار سنتز پودر پروسکایتی برای ساخت پروسکایتهای LSCF ، BSCF و SCF از روش کمپلکس سازی با EDTA و سیترات استفاده شد [٤]. براساس فرمول تئوری پروسکایت مورد نظر، به ترتیب SID.ir

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، ۱/۹ برابر مجموع مولهای فلزی میباشد. سپس اسید سیتریک که مقدار مولی آن برابر مجموع مولهای فلزی بود، به مخلوط اضافه شده و پس مجموع مولهای فلزی بود، به مخلوط اضافه شده و پس رنگ به دست آمده به مدت ۳ روز در معرض هوا خشک و رنگ به دست آمده به مدت ۳ روز در معرض هوا خشک و سپس در آون تحت خلا در دمای ۲۵ ۲۷ سوزانده شد که محصول آن به صورت کیک سیاه رنگی درآمد. ماده حاصل در داخل کوره در دمای ۱۲۳۳ به مدت ۵ ساعت و با سرعت گرمایش و سرمایش ۲۰۵ (۲۰ کلسینه شد.

پژهش نفت و شماره ۶۹

تهيه غشاي پروسكايتي

پس از مش بندی پودر کلسینه شده پروسکایتی ، با استفاده از پرس فولاد ضد زنگ با قطر mm پودر تحت فشار بالا در حدود ۲۰۹ ۴۰۰ 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 ۱۷۷۳ K به ملات ۵ تا ۱۰ ساعت انجام شد.

تعيين مشخصات مواد

دانسیته غشاهای بهدست آمده با روش ارشمیدس اندازه گیری شد [۲۳]. فقط آن دسته از غشاهایی که دارای دانسیته نسبی بالاتر از ۹۰٪ نسبت به مقدار تئوری بودند، برای آزمایش های راکتوری مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار کریستالی مواد کلسینه شده با پراش اشعه ایکس با اسکن 20 (XRD، فیلیپس PW مدل ۱۸٤۰، با تابش ۵۸ Cu Ka) تعیین گردید. فرمول تجربی پروسکایت تهیه شده و استوکیومتری یون های فلزی به وسیله دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی (مدل پرکین المر–200 (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.



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 می شود. این مجموعه داخل کوره استوانهای الکتریکی قرار داده شده که مجهز به کنترلر دمایی است. برای آب بندی راکتور، سیستم تا ۲۲۳۳ حرارت داده شد که در این دما واشرهای پیرکس کاملاً نرم شده و عمل آب بندی آن انجام می شود [۲۵–۲۵].

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 ۱۰۳ است. است. در صورت آب بندی کامل سیستم، میزان شار جریان اکسیژن عبوری (J₀₂) از میان غشا با رابطه زیر محاسبه میشود:

 $J_{o_2} = C_{o_2} \times F/S \tag{7}$

Solution to the set of the s

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 LSCF BSCF 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 [۲۲–۲۸].

با توجه به ساختار مکعبی و خالص پروسکایت به دست آمده و عدم وجود پیکهای اضافی در الگوی پراش اشعه X، می توان گفت دمای کلسیناسیون برای رسیدن به این ساختار مناسب بوده است. ماکزیمم شدت نوار در زاویه °۳۰ = ۲ برای SCF ،LSCF و BSCF به ترتیب در حدود ۷۹۵، ۸٤۱ و ۷۰۰ می باشد. 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 LSCF ،BSCF و SCF، از روش جذب اتمی و پروسکایتی شده القایی استفاده گردید که نتایج آن در جدول ۱ مشاهده می شود. **پروش نفت** • شماره ۶۹



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

جدول ۱ – مقایسه نتایج دادههای جذب اتمی نمونههای سنتز شده LSCF ،BSCF و SCF با مقادیر تئوری						
ترکیب % (وزنی <i>ا</i> وزنی)	LSCF		BSCF		SCF	
	تجربى	تئورى	تجربى	تئورى	تجربى	تئورى
La	۳۸/۲۱	٣٧/•٨			-	-
Sr	10/07	10/09	19/95	۲۰/۰۲	٤٧/•٦	٤٥/١٨
Ba	_	-	۳١/٨٥	۳١/٣٨	_	_
Со	19/07	۲۰/۹۸	۲۰/٤٣	71/02	25/12	25/21
Fe	٤/٩١	٤/٩٧	0/17	0/1•	٥/٧١	٥/٧٥

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
مى باشد.

بررسی نفوذ اکسیژن از غشا

٩٠

در بررسی و مطالعه نفوذپذیری اکسیژن، شرایط عملیاتی و اجزای مواد استفاده در پروسکایت نقش مهمی در شار نفوذ اکسیژن دارند. در شکل های ٤ تا ٦ اثر دما، اجزای استفاده شده در ساختار پروسکایت و ضخامت غشا بر میزان شار نفوذ اکسیژن برای سه پروسکایت ISCF، BSCF و شار نفوذ اکسیژن برای سه پروسکایت JSCF، BSCF و به صورت تجربی از رابطه ۲ استفاده می شود. مطابق این به صورت تجربی از رابطه ۲ استفاده می شود. مطابق این شکل ها دما از ۱۰۷۳ تا ۲۲۳ تغییر می کند 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 می باشد.

همان گونه که در شکل های 3 تا Γ دیده می شود، با جایگزینی کاتیون A با یون های استرانسیوم، باریم و لانتانیم، میزان شار نفوذ اکسیژن تغییر یافته است، به طوری که در مورد پروسکایت BSCF بالاترین نفوذ اکسیژن مشاهده می شود. در توجیه تغییرات شار نفوذ اکسیژن با جایگزینی یون های کاتیون A، می توان به رابطه پارامترهای کریستالو گرافی 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_0) می باشند. انرژی شبکه یا متوسط انرژی پیوندی فلز – اکسیژن ABE از چرخه بورن هابر حاصل می شود. برای یک پروسکایت ایده آل که در آن کاتیون سایت A با عدد کوردیناسیون ۱۲ پیوندی از روش زیر به دست می آید.

 $ABE = \Delta(A-0) + \Delta(A'-0) + \Delta(B-0) + \Delta(B')$ (۳) که در آن `A و `B به ترتیب کاتیونهای جایگزین برای سایتهای A و B هستند.



شکل ٤- شار عبوراکسیژن از غشا برای پروسکایت LSCF به صورت تابعی از دما برای غشاهایی با ضخامت ۱/۰۵ و ۱/۲۵ mm



۱۰۵۰ ۱۱۵۰ ۱۱۵۰ دما (K)

170.

شکل ٦- شار عبور اکسیژن از غشا برای پروسکایت BSCF به صورت تابعی از دما برای غشاهایی با ضخامت ۱/۰۵ و mm

۹١

٩٢

معادلههای مربوط به 'A و 'B مشابه A و B هستند و
(A-O) و (A-O) با معادلههای زیر قابل محاسبهاند.
$$\Delta(A-O) = \frac{X_A}{12m} (\Delta H_{A_{mO_n}} - m\Delta H_A - \frac{n}{2}D_{O2})$$
(٤)

$$\Delta(B-O) = \frac{X_B}{12m} (\Delta H_{B_mO_n} - m\Delta H_B - \frac{n}{2} D_{O2})$$
 (6)

 $\Delta_{\rm HBmOn} = \Delta H_{\rm AmOn} \in B$ و $B = A = A = \Delta_{\rm HBmOn} \delta$ که در آن $A_{\rm ABOn} = A_{\rm B} = A_{\rm mOn} \delta$ می اشد. $B_{\rm m}O_{\rm n} = A_{\rm m}O_{\rm n} \delta$ می اشند. $\Delta H_{\rm A} = \Delta H_{\rm A} = \Delta H_{\rm A}$ به ترتیب گرمای تصعید فلز A و B می اشند. $\Delta H_{\rm B} = \Delta H_{\rm A}$ برابر در دمای X A A و $\Delta H_{\rm B} = \Delta H_{\rm A}$ اکسیژن است که برابر A c در دمای X A A می اشد. به طور کلی، بالاترین ABE احتمالاً مربوط به تفکیک آسان تر اکسیژن سطحی و همچنین انتقال بهتر اکسیژن در توده است [1].

اندازه کوچکترین 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 کاتیونها احاطه شده، عبور نماید [۲۹]. شعاع این مکان در واقع همان شعاع بحرانی است و بیانگر محیطی است که به وسیله کاتیونهای 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].

$$r_{c} = \frac{\frac{3}{4}a_{\circ} - r_{A}^{2} + r_{B}^{2} - \sqrt{2}a_{\circ}r_{B}}{2r_{A} - 2r_{B} + \sqrt{2}a_{\circ}}$$
(7)

ار متواع کاتیونهای A و B و م پارامتر شبکهای برای r_{A} و r_{B} و r_{B} و r_{B} پارامتر شبکهای برای ساختار مکعبی میباشد. حجم آزاد (V_{F}) برای یک شبکه از طریق تفریق حجم یونی کاتیون 2 O در واحد حجم سلول از حجم کلی واحد به دست میآید که برای یک سلول مکعبی پروسکایت به صورت زیر محاسبه میشود: $V_{F} = a_{0}^{3} - \frac{4}{3}\pi(r_{A}^{3} + r_{B}^{3} + (3-\delta)r_{0}^{3})$ (V) در رابطه بالا، r_{0} شعاع 2 O است [1]. بالا بردن حجم آزاد

سبب کم شدن فعالیت پروسکایت می شود، زیرا حجم آزاد، فضای فعالیت را برای انتقال یونها فراهم می کند [۳۰].

شعاع یونی کاتیونهای سایت A و B برای پروسکایتهای LSCF ، BSCF و SCF در جدول ۲ [۳۱] و همچنین پارامترهای کریستالوگرافی برای مواد پروسکایتی LSCF،BSCF و SCF در جدول ۳ ارائه شده است.

با توجه به توضیحات و تعاریف فوق، در صورتی که یک www.SID.ir

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 تر تیب بالاترین میزان شار عبور اکسیژن برای این پروسکایت حاصل شده است. با توجه به نتایج جدول ۳، اگر چه پروسکایت ISCF دارای حجم آزادی در حدود SCF است، ولی انرژی شبکه بالای آن، فاکتور موثر تری بوده و میزان شار عبوری را کاهش می دهد.

پژوش نفت و شماره ۶۹

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

نام كاتيون	عدد كورديناسيون	شعاع يوني(پيکومتر)
La	٨	13.
Sr	١٢	101
Ba	١٢	110
Co	٦	٨٨/٥
Fe	٦	VA/O

جدول ۳- پارامترهای کریستالوگرافی مواد پروسکایتی ساخته شده

$r_{c}(A^{\circ})$	$V_{_{F}}(A^{\circ})^{\scriptscriptstyle 3}$	ABE (kJ/mol)	Perovskite
•/٨٩٢٨	۲۱/٦	۳۲۷/۰	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$
•//\٦٤٢	25/5	۲00/۰	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$
·/////	۲۱/۱	۲٥٦/٦	$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

با مقایسه شار نفوذ اکسیژن برای دو پروسکایت LSCF و SCF در شکلهای ٤ و ۵ مشخص می شود که میزان نفوذ اکسیژن با جانشینی لانتانیم با استرانسیوم افزایش مییابد. مطابق با گزارشات موجود در منابع، پروسکایت کروه هرورههای ILa₁-ySr_vO₂Fe_{1-x}O₃₋₆ گروه هروره (La,Sr)(Co,Fe). در مورد 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 باعث تخریب ساختار شبکه پروسکایت می شود و به کربنات استرانسیوم، اکسید استرانسیوم، اکسید کبالت

مقايسه اثر كاتيونهاي لانتانيم...

و اکسید لانتانیم در آزمایشات پراش اشعه X نشان داده می شود [3]. این امر به مرور باعث کاهش شار اکسیژن و در نهایت نقص غشایی می گردد [۳۳ و ۳۵]. همچنین در منابع گزارش شده است که برای افزایش پایداری ساختار پروسکایت در موضع A می توان تا حد امکان از باریم به جای استرانسیوم استفاده نمود. کاتیون باریم با اندازه یونی ۱۹۷ (pm) ۱۲۱ نسبت به استرانسیوم با اندازه یونی (pm) ۱٤٤ در محیطی با عدد کوردیناسیونی ۱۲ پایداری ساختاری بالاتری را ایجاد می کند [۳۵].

شار نفوذ اکسیژن دو ترکیب پروسکایتی SCF و BSCF و SCF 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' در دمای پایین 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 چیده شده است. در فازهایی که جاهای خالی اکسیژن پایین ر است. با انتقال از فاز برون میلریت در SCF به نمایل به چیدمان منظم دارند، میزان نفوذپذیری اکسیژن فاز پروسکایتی، ضریب انبساط حرارتی منفی در یک بازه موجب استرس و دگرگونی در ساختار پروسکایت گردد. در صورتی که در ترکیب BSCF، با تغییر دما و فشار، فاز پروسکایتی حفظ می گردد [۳۵].

مطابق با نتایج موجود در شکلهای ٤ تا ٦ با افزایش ضخامت غشا از ۱/۰۵ به ۱/٦٥ 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 می گردد. در محدوده

ضخامت Lc، هردو 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 الكتريكي Zi، با محدود كردن نفوذ فقط در جهت x به صورت زیر است [۳۷]: $j_i = \frac{-\sigma_i}{z_i^2 F^2} \frac{\partial \eta_i}{\partial x}$ (Λ) در این معادله، _i هدایت پذیری گونه i ،F ثابت فارادی و η پتانسیل الکتروشیمیایی است که به صورت معادله زير تعريف مي شود .: $\eta_i = \mu_i + Z_i F \phi$ (٩) در این رابطه μ_i پتانسیل شیمیایی گونه i و φ پتانسیل الكتريكي است. با فرض آنکه گونههای باردار در حال حرکت، شامل آنیون اكسيژن (·O²)، حفره الكتروني (h⁺) و الكترونها (·e) است و با توجه به این که بار الکتریکی حفره، الکترون و گونه باردار اکسیژن به ترتیب به صورت (ZO²=-1, Z_{h+}=+1, Z e⁻ می باشد، معادله خلاصه شده زیر به دست می آید:

$$j_{0^{2-}} = \frac{-\sigma_{o^{2-}}(\sigma_{e^-} + \sigma_{h^+})}{8(\sigma_{0^{2-}} + \sigma_{e^-} + \sigma_{h^+})F^2} \frac{\partial \mu_{0_2}}{\partial x}$$
(1.)
cc client state the client state of the client state of

 $\mu_{02} = \mu_{02}^{0} + RTInP_{02}$ (11) c (1) c (11) c (11)

میشود. در این رابطه L ضخامت، P₂ و P₁ فشار جزئی

www.SID.ir

^{1.}Brownmillerite

^{2.} Wagner

۹۴ پر وشر نفت • شماره ۶۹

LSCF ،SCF برای سه غشای پروسکایتی LSCF، SCF و $\ln(P_2/P_1)$ برای سه غشای پروسکایتی LSCF، SCF در این BSCF مشاهده می شود که نشاندهنده آن است که در این آزمایش ها نفوذ توده ای عامل تعیین کننده نفوذ اکسیژن می باشد. با ایجاد یک گرادیان فشار در دو سمت غشا، اکسیژن از سمت فشار جزئی بالا به سمت فشار جزئی پائین حرکت می کند. در این مرحله، الکترون، حفره های پائین حرکت می کند. در این مرحله، الکترون، حفره های الکترونی و جاهای خالی اکسیژنی به حرکت در می آید. در این آزمایش برای تنظیم فشار جزئی اکسیژن در سمت خوراک بین ۱/۰ تا ۱ بار، درصدهای مشخصی از اکسیژن و نیتروژن مخلوط شده اند.

اکسیژن در سمت خوراک و جریان نفوذ کرده در دو سمت غشا است. $\sigma_0 = \sigma_0$ هدایت پذیری یونی و الکترونی اکسیژن در پروسکایت غشایی را نشان می دهد. مطابق معادله ۱۳ شار نفوذی اکسیژن (J_{02})، با دما و نسبت لگاریتم نپرین 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 می باشد [۳۹].

در شکل ۷ رابطه خطی بین نفوذ اکسیژن (J₀₂) و نسبت و نیتروژن مخلوط شدهاند.

شکل ۷- شار نفوذ اکسیژن برای سه پروسکایت مورد مطالعه به عنوان تابعی از (ln(P₂/P₁) در دمای ۱۱۵۳ K، ضخامت ۱۱ و فشار جزئی اکسیژن بین ۱ – ۱/۰ بار

 $Ln(P_2/P_1)$

نتيجهگيرى

در این پژوهش، پودر پروسکایتی LSCF ، BSCF و SCF با استفاده از روش کمپلکس EDTA با سیترات سنتز و سپس کلسینه شد و پس از تبدیل شدن به دیسک غشایی در دمای بین ۱۳۷۳ تا ۱٤۷۳ K به صورت کاملاً چگال درآمد. پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که مواد کلسینه شده پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که مواد کلسینه شده می باشند. 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 هم خوانی دارد. بررسی نفوذ اکسیژن نشان داد پروسکایت هم خوانی دارد. بررسی نفوذ اکسیژن نشان داد در ساختار پروسکایت، میزان شار عبوری اکسیژن افزایش می یابد. همچنین با محاسبه پارامترهای کریستالوگرافی

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 ارای این پروسکایت حاصل شده است. با افزایش دما از این این پروسکایت داصل شده است. با ماز نفوذی اکسیژن افزایش یافت. نتایج نشان داد شار عبوری اکسیژن از معادله واگنر پیروی کرده و سرعت عبور اکسیژن توسط عامل نفوذ تودهای کنترل می شود.

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.

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* $La_{0.2}A_{0.8}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3.5}$ *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 $Ba_{os}Sr_{os}Co_{os}Fe_{o2}O_{3-\delta}$ 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-perneable 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 nonstoichiometric 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

٩۵

[12]. Shao Z., Xing G., Dong H., Yang W. and Lin L., "Synthesis, oxygen permeation study and membrane performance of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.6}$ 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.

۹۶ پر **وش نفت** و شماره ۶۹

[19] Yang D., Lua H. and Songa H., "Diffusion and permeation through YBa2Cu3O7-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.Memb. 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. Memb. 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. Memb. Sci., Vol.276, pp.178-184, 2006.

[27] Yashima M., Kamioka T., "Neutron diffraction study of the perovskite-type lanthanum cobaltite $La_{ab}Sr_{ad}Co_{ab}Fe_{ab}O_{3-b}$ at 1260 °C and 394 °C", Solid .State .lonics, 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* $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-6}$ 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 v}Sr_xLa_v)₂In₂O_{5+v}, 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-δ} (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 ecective 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* $_{o,s}Fe_{o,2}O_{3-\delta}$ *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.

٩٧