

**QUYOSH ENERGETIKASI//СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГЕТИКА//SOLAR ENERGY****ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-z}$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА БСП ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВОДОРОДА**

Пайзуллаханов М.С.¹, Ахатов Ж.С.², Ражаматов О.Т.¹, Ахмадов Х.С.²,
Сайфиева Х.Ф.³

¹Институт Материаловедения Академии наук Республики Узбекистан,
Ташкент, Узбекистан

²Физико-технический институт Академии наук Республики Узбекистан,
Ташкент, Узбекистан

³Ташкентский государственный технический университет имени И.А. Каримова,
Ташкент, Узбекистан

Аннотация: Исследованы анион-дефицитные структуры $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-z}$ синтезированные из расплава на солнечной печи в потоке концентрированного солнечного излучения плотностью $100 - 200 \text{ Вт/см}^2$. Материал имел перовскитовое строение с параметром элементарной ячейки $a = 4,04 \text{ \AA}$ и проявил стойкость к воздействию углекислого газа и водяных паров и низкое водопоглощение, что может быть использован как катализатор при получении водорода и синтез-газа посредством риформинга и окисления метана.

Ключевые слова: синтез из расплава, концентрированный поток, получение водорода, синтез-газ, перовскитовые каталитические структуры.

КАТТА ҚУЁШ САНДОНИДА СИНТЕЗ ҚИЛИНГАН ВА ВОДОРОД ОЛИШДА КАТАЛИЗАТОР СИФАТИДА ҚЎЛЛАНУВЧИ $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-z}$ ТАРҚИБЛИ ПЕРОВСКИТ ТУЗИЛМАЛАРНИНГ ХУСУСИЯТЛАРИНИ ТАДҚИҚ ЭТИШ

Пайзуллаханов М.С.¹, Ахатов Ж.С.², Ражаматов О.Т.¹, Ахмадов Х.С.²,
Сайфиева Х.Ф.³

¹Ўзбекистон Республикаси фанлар Академияси Материалишунослик институти,
Тошкент, Ўзбекистон

²Ўзбекистон Республикаси фанлар Академияси Физика-техника институти,
Тошкент, Ўзбекистон

И.А. Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети,
Тошкент, Ўзбекистон

Аннотация: Оқим зичлиги $100-200 \text{ Вт/см}^2$ бўлган мужассамланган қуёш нурлари таъсирида эритма ҳолатда синтез қилинган $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-z}$ анион дефицит тузилмалар тадқиқ этилди. Материал панжара доимийси $a = 4.04 \text{ \AA}$ бўлган перовскит тузилмага эга бўлиб, карбонат ангидрид ва сув буғлари таъсирига чидамлик хусусиятини намойн этти ва уни метанни қайта ишлаш орқали водород ва синтез газ олишда катализатор сифатида қўллаш мумкин.

Калит сўзлар: эритма ҳолатдан синтез қилиш, мужассамланган оқим, водород олиш, синтез газ, перовскит каталитик тузилмалар.





INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF PEROVSKITE STRUCTURES BASED ON $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-z}$, SYNTHESIZED ON BSF FOR USE AS CATALYSTS IN THE PRODUCTION OF HYDROGEN

Payzullaxanov M.S.¹, Akhatov J.S.², Rajamatov O.T.¹,
Ahmadov Kh.S.², Sayfieva Kh.F.³

¹Institute of Material Sciences, Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

²Physical-Technical Institute, Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

³Tashkent State Technical University named after named Islam Karimov, Tashkent, Uzbekistan

Abstract: Anion-deficient structures $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-z}$ synthesized from a melt in a solar furnace in a stream of concentrated solar radiation with a density of 100-200 W/cm² have been investigated. The material had a perovskite structure with a unit cell parameter $a = 4.04 \text{ \AA}$ and showed resistance to carbon dioxide and water vapor and low water absorption, which can be used as a catalyst in the production of hydrogen and synthesis gas through reforming and methane oxidation.

Keywords: melt synthesis, concentrated flow, hydrogen production, synthesis gas, perovskite catalytic structures

Введение. В принципиальной триаде «состав-структура-свойства» можно проследить проявление уникальных свойств (высокотемпературная сверхпроводимость, магнетосопротивление, сегнетоэлектричество, каталитическая активность) материалами со структурой перовскита ABO_3 [1-5]. Из-за этого такие материалы широко применяются в различных перспективных областях [6-8]. Например, в получении синтез-газа [9-10].

Из класса перовскитов можно выделить анион-дефицитные структуры $ABO_{3-\delta}$ с переходными металлами в позициях (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Особенностью таких структур, например, $SrBaCo_{1-x}Fe_xO_{3-z}$ является смешанная кислород-электронная проводимость, что позволяет использовать их в качестве обратимых по кислороду ($ABO_{3-\delta} + 1/2\delta O_2 \leftrightarrow ABO_3$) электродных материалов, заменяющих дорогостоящую платину в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), кислород-проницаемых мембран, снижая затраты производства синтез-газа и сорбентов, обладающих 100% селективностью по кислороду [11-15]. Однако такой материал хорошо взаимодействует с углекислым газом и разлагается на карбонаты и оксиды, что ограничивает его применение [16].

Основная часть. Нами изучены перовскитовые структуры $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, синтезированные из расплава на солнечной печи [17].

Синтез осуществили методом плавления шихты стехиометрического состава $SrCO_3 + Co_2O_3 + Fe_2O_3$ и $SrCO_3 + SrCO_3 + Co_2O_3 + Fe_2O_3$ в потоке концентрированного солнечного излучения плотностью 100 – 200 Вт/см².

Расплав охладили методом слива в воду. При этом скорость охлаждения составляла 10³ град/сек. Закаленный в воде расплав измельчали до тонины 60 мкм, формовали в цилиндрики диаметром 8 и высотой 2 мм. Образцы цилиндрики спекали при различных температурах.

На рис. 1 приведена рентгенограмма, полученная на дифрактометре SmartLab SE с $Cu-K\alpha$ излучением, спеченного образца при 110 °С.



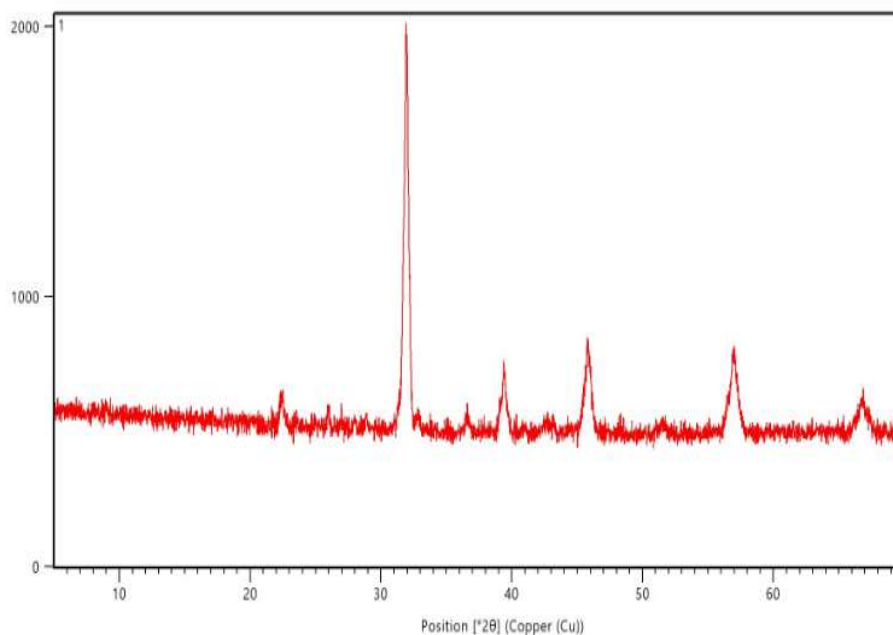


Рис.1. Рентгенограмма образца материала, полученного синтезом из расплава на солнечной печи состава $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$

Анализ показал, что $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$ имеет кубическую ячейку с параметром решетки $a = 4,04\text{Å}$ пространственной группы $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

На рис.2 приведена зависимость усадки от температуры спекания и на рис.3 - зависимость плотности от температуры спекания.

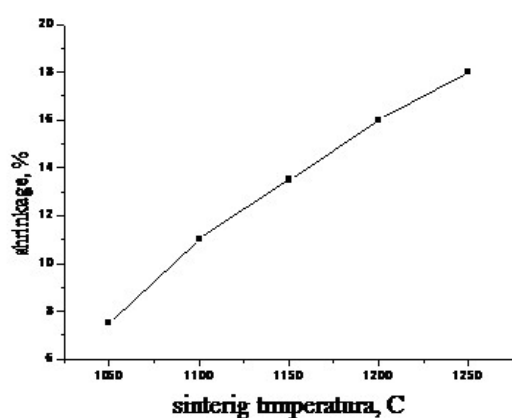


Рис.2. Зависимость усадки от температуры спекания

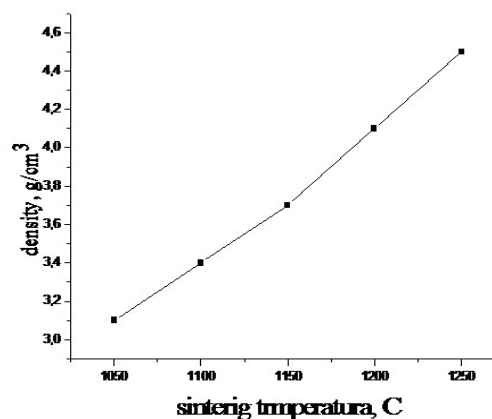


Рис.3. Зависимость плотности от температуры спекания

Как видно из рисунков 2 и 3 при повышении температуры спекания керамики наблюдается увеличение усадки и плотности. В то время, как при этом наблюдается уменьшение ее пористости и, как следствие, сильное возрастание электропроводности (рис.4).

Как видно из рис.5. повышение температуры спекания керамики до 1200 °C вызывает уменьшение водопоглощения.

Таким образом, методом синтеза из расплава на солнечной печи можно получать стойкий к воздействию углекислого газа и водяных паров материал, с низким водопоглощением.

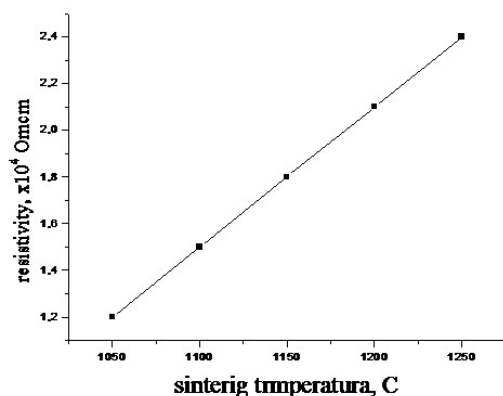


Рис.4. Зависимость удельного сопротивления от температуры спекания.

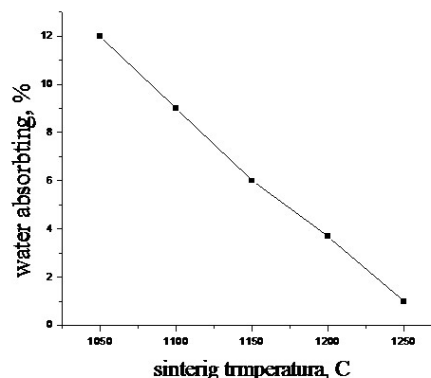
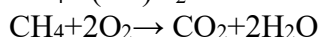
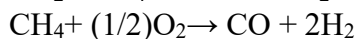
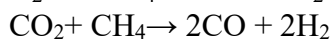
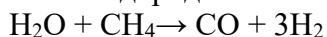


Рис.5. Зависимость водопоглощения от температуры спекания.

Из вышеприведенных данных можно сделать вывод, что материал на основе перовскитовых структур $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$ может быть использован как катализатор при получении водорода и синтез-газа посредством риформинга и окисления метана:



Однако реализация таких подходов требует разработки и создания специального оборудования, позволяющего контролировать потоки газов и воды в реакционную камеру, облучаемую концентрированным потоком солнечного излучения высокой плотности.

Выводы

Из расплава на солнечной печи в потоке концентрированного солнечного излучения плотностью 100–200 Вт/см² синтезированы перовскитовые структуры $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-z}$.

Материал имел кубическую структуру с параметром элементарной ячейки $a = 4,04\text{\AA}$ и проявил стойкость к воздействию углекислого газа и водяных паров и низкое водопоглощение.

Материал может быть использован как катализатор при получении водорода и синтез-газа посредством риформинга и окисления метана.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Galasso F. Structure, properties and preparation of perovskite-type oxides/ F. Galasso, Pergamon Press, 1968. 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. Pena M. a, Fierro J.L.G. Chemical structures and performances of perovskite oxides // Chem. Rev. 2001. (101). С. 1981–2017.
- Смоликов Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. Особенности строения высокотемпературных сверхпроводников // Журн. неорг. хим. – 1989. – Т. 34. № 10. – С. 2451–2468.
- 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.
- 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 Commun. – 1983. – V. 48. – P. 853–856.
- Kharton V.V., Patrakeeve M.V., Waerenborgh J.C., Sobyenin V.A., Veniaminov S.A., Yaremchenko A.A., Gacynski 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 BiFeO₃/BaTiO₃ 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. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа // М.: КРАСАНД. – 2011. – 636 С.
 10. Махлин В.А., Цецерук Я.Р. Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа // *Химическая промышленность сегодня*. – 2010. – № 3. – С. 6-17.
 11. Bouwmeester H.J.M., Burggraf 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 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} 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. 562-70.
 16. Zeng Q., Zuo Y., Fan C., Chen C. CO₂-tolerant oxygen separation membranes targeting CO₂ capture application // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V. 335. – P. 140-144.
 17. M.S. Paizullakhanov, Zh.Z. Shermatov, E.Z. Nodirmatov, O.T. Rajamatov, F.N. Ernazarov, M.T. Sulaimanov, Sh. Nurmatov, & N.N. Cherenda. Synthesis of materials by concentrated solar radiation// *High Temperature Material Processes*.v. 25. Issue 2.pp.17-29 (2021)).