

на правах рукописи



МУЙДИНОВ РУСЛАН ЮРЬЕВИЧ

**Селективные кислородные мембраны
на основе перовскитов со смешанной проводимостью:
получение, структура и свойства**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 2005

Работа выполнена в лаборатории химии координационных соединений кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор Кауль Андрей Рафаилович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Иванов-Шниц Алексей Кириллович

кандидат химических наук,
Мордкович Владимир Залманович

Ведущая организация: Кафедра химии твердого тела Санкт-Петербургского университета, Санкт-Петербург

Защита состоится 2 декабря 2005 года в 14³⁰ часов на заседании Специализированного Совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу 119992 ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, стр. 73, Факультет Наук о Материалах, ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «2» ноября 2005 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета Д 501.002.05,
кандидат химических наук, доцент



Еремина Е.А.

2006-4
19642

2194784

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Относительно недавно во многих странах начали активно разрабатывать метод выделения кислорода из газовых смесей с помощью керамических мембран на основе сложных оксидов со смешанной (кислород-ионной и электронной) проводимостью, принципиально позволяющих при высоких температурах отделять кислород с абсолютной селективностью. Такие материалы имеют особенно большие перспективы применения в мембранных реакторах каталитического окисления и конверсии углеводородов. Они могут найти применение в процессе выделения кислорода из воздуха, в частности для медицинских целей или интенсификации горения. Эти оксиды могут использоваться и как материалы электродов электрохимических устройств на основе O^{2-} -проводящих твердых электролитов (высокотемпературных топливных элементов, кислородных насосов, датчиков кислорода) [1].

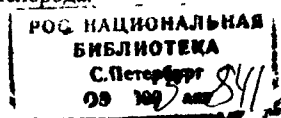
Проведенные до настоящего времени исследования по синтезу и изучению свойств потенциальных мембранных материалов показывают, что еще не найден материал, удовлетворяющий всему комплексу эксплуатационных требований. Обобщенно характеризуя ситуацию, можно сказать, что высокой кислородной проницаемостью обладают оксидные композиции малоустойчивые при повышенных температурах, распадающиеся в поле высоких градиентов концентрации кислорода, и быстро деградирующие при термоциклировании. Напротив – устойчивость в условиях эксплуатации характерна для оксидов с малой селективной проницаемостью кислорода, не представляющих интереса для практики. Детальное знание высокотемпературных свойств материалов, обладающих свойством селективного переноса, необходимо для выбора оптимальных составов, прогноза их эксплуатационных характеристик.

Однако не только поиск составов с наилучшими проводящими свойствами и стабильностью в условиях эксплуатации может привести к искомому результату, но и дизайн самой мембраны. Так, разработка асимметричных мембран, состоящих из тонких газоплотных пленок смешанного проводника на газопроницаемых пористых подложках способна за счет уменьшения диффузионного сопротивления ионному потоку привести к увеличению кислородного потока под действием градиента парциального давления. Такая концепция до сих пор не была реализована, а химические и материаловедческие аспекты ее реализации мало изучены. В связи с этим была сформулирована следующая **цель работы**:

Изучить возможности создания мембранных материалов на основе пленок оксидов со смешанной проводимостью, нанесенных на пористые подложки.

Для достижения этой цели предстояло решить следующие **задачи**:

1. Получить плотные пленки наиболее перспективных смешанных проводников на пористых подложках плоской и трубчатой формы, а также керамику соответствующих составов.
2. Разработать высокотемпературную методику измерения потоков кислорода через мембраны.
3. Изучить проникновение кислорода при высокой температуре через пленочные асимметричные, а также керамические мембраны, и установить лимитирующие стадии переноса кислорода.



4. Изучить высокотемпературное поведение нового перспективного оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Определены значения кислородной нестехиометрии $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – перспективного материала для создания селективных кислородных мембран при различных $p(\text{O}_2)$ T условиях. Показано, что обмен кислородом этого оксида с газовой фазой интенсивно проходит уже при температуре 400°C. Впервые определены значения коэффициентов гермического расширения этого оксида в интервале 25-1000°C. Установлено, что это соединение при высоких температурах сохраняет структуру перовскита и плавится конгруэнтно при 1178°C. Впервые обнаружено антиферромагнитное упорядочение G-типа в структуре этого оксида с температурой Нееля ~300°C.

Проведена оценка критической толщины, соответствующей смене скорость определяющей стадии переноса кислорода через мембраны состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) впервые получены асимметричные тонкопленочные мембраны на основе оксидов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, нанесенных на плоские и трубчатые подложки различной пористости. Предложены и опробованы различные подходы к повышению газоплотности тонких слоев

Показано, что ниже ~870°C кислородный поток сквозь асимметричные мембраны на основе тонких слоев $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ограничен скоростью обмена с газовой фазой на низкокислородной границе, тогда как при более высокой температуре – проницаемостью подложки при субмикронном размере пор. Предложена новая концепция структуры асимметричных кислородных мембран и опробованы технологические подходы к ее реализации

Практическая ценность работы.

Полученные экспериментальные и теоретические данные позволили предложить путь дальнейшего развития асимметричных мембран, демонстрирующих большую селективную проницаемость кислорода, чем керамический аналог.

Разработанная масс-спектрометрическая методика измерения высокотемпературной газопроницаемости материалов применяется в работах по исследованию новых мембранных материалов на кафедре неорганической химии МГУ. Материалы работы включены в спецкурс «Неорганическое материаловедение», читаемый студентам Химического факультета.

Настоящая работа являлась частью исследований, выполнявшихся по проектам Фонда Фольксваген (грант I/77821), фирмы Degussa (контракт 8470-85105), Программы устойчивого развития ЕС (контракт G55RD-CT-2000-00351, CERMOX).

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на 10 конференциях: на Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов» в 2002, 2003, 2004, 2005 годах (Москва), на XII Российской конференции по физической химии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2001), на 14-ой и 15-ой Европейских конференциях по химическому осаждению из газовой фазы EUROCVd (Франция, Париж 2003г;

Германия, Бохум, 2005г), на 7-ой Международной конференции по высокотемпературным сверхпроводникам и новым неорганическим материалам MSU-HTSC VII (Москва, 2004г.), на Международной конференции NATO-Workshop «Mixed Ionic Electronic Perovskites for Advanced Energy Systems» (Киев, 2003г), на Международной конференции MRS-2004 (США, Бостон, 2004г), на Международной конференции по применению Мёссбауэровской спектроскопии ICAME -2005 (Франция, Монпелье, 2005г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи и 10 тезисов докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и двух приложений. Работа изложена на 180 страницах машинописного текста, включая 160 рисунков, 15 таблиц и 12 страниц приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В обзоре рассмотрены возможности применения, преимущества и перспективы использования кислородных мембран на основе смешанных проводников. Описаны свойства наиболее перспективных из известных на сегодняшний день смешанных проводников, в первую очередь в аспекте кислородного переноса сквозь них. Проанализировано влияние особенностей кристаллической и реальной структуры сложных оксидов на селективное проникновение кислорода. На основе проведенного анализа отмечается, что наилучшими характеристиками обладают оксиды с кубической перовскитной структурой. Рассмотрена проблема устойчивости перовскитов находящихся при высокой температуре в градиенте давлений кислорода. Отмечается отсутствие материалов кислородных мембран, полностью удовлетворяющих эксплуатационным требованиям. Приводятся известные на сегодняшний день данные по малоизученному перспективному оксиду $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$, недавно предложенному авторами [2].

Кратко описана теория массопереноса газов в порах по механизмам диффузии Кнудсена и вязкого течения, рассмотрены методики изучения газопроницаемости пористых тел. Сопоставлены пористые мембраны для разделения газов и газоплотные мембраны на основе смешанных проводников для выделения кислорода.

Рассмотрены литературные данные, имеющие отношение к концепции асимметричной мембраны, сочетающей в себе высокую проницаемость пористой основы и высокую селективность газоплотной пленки оксида со смешанной проводимостью.

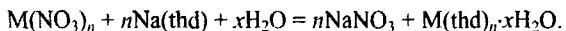
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования.

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны следующие оксиды с перовскитной и перовскитоподобной структурой: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.7, 0.8$; $y=1, 0.8$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$; $y=0.2, 0.4$), La_2NiO_4 . Эти составы были выбраны по тем соображениям, что, будучи при высокой температуре в градиенте кислорода, они по литературным данным демонстрируют наибольшие удельные потоки кислорода, а также наибольшую устойчивость в условиях эксплуатации. Эти соединения были получены в виде пленок на пористых подложках (асимметричные мембраны), а также в виде керамических образцов, со свойствами которых сравнивали свойства асимметричных мембран.

Получение оксидных пленок.

Получение пленок осуществляли методом химического осаждения (MOCVD) на оригинальных установках с единым порошковым или аэрозольным источником паров летучих комплексных соединений – бета-дикетонатов металлов. В качестве летучих веществ были использованы дипивалоилметанаты $\text{La}(\text{thd})_3$, $\text{Ga}(\text{thd})_3$, $\text{Fe}(\text{thd})_3$, $\text{Co}(\text{thd})_2$, $\text{Ni}(\text{thd})_2$ и их аддукты $\text{Ba}(\text{thd})_2 \cdot 2\text{Phen}$, $2[\text{Sr}(\text{thd})_2] \cdot \text{Nthd}$. Синтез указанных соединений осуществляли в водно-спиртовых растворах по обменным реакциям:



Дегидратацию и очистку полученных комплексов осуществляли с помощью сублимации в вакууме. Аддукты получали по реакции соединения комплексов с нейтральным лигандом (фенантролин или дипивалоилметан) в горячем бензоле, их очистку производили перекристаллизацией из бензола.

Образование пленок сложных оксидов происходило при окислительном термоллизе прекурсоров на горячей подложке плоской или трубчатой формы. В последнем случае подложка двигалась возвратно-поступательно с одновременным осевым вращением, а пары прекурсоров поступали из разогретого сопла в направлении перпендикулярном оси трубчатой подложки. Таким образом достигалось равномерное осаждение оксидов на поверхность трубки, имевшей длину 15 см и внешний диаметр 10 мм. Осаждение на плоские подложки ($\varnothing=1-5\text{см}$) проводили в вертикальном реакторе с застойной зоной, подавая пары прекурсоров перпендикулярно поверхности подложки.

В качестве подложек были использованы пористые керамические материалы состава $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, BSCF, а также пористый суперсплав на основе Ni. Средний размер пор варьировался в пределах $\langle d \rangle = 0.14-100\text{мкм}$. Также использовались подложки с нанопористыми поверхностными слоями с $\langle d \rangle = 0.05-0.15\text{мкм}$.

Скорость роста пленок составляла $5-30\text{нм/ч}$, толщина пленок – $3-30\text{мкм}$. Основные параметры осаждения пленок суммированы в табл. 1

Таблица 1. Типичные параметры осаждения из газовой фазы пленок сложных оксидов.

Температура, °С	450-750
Общее давление, мбар	2-10
P_{O_2} , мбар	1-5
Суммарный газовый поток, л/час	50

Получение керамических образцов.

Получение плотных керамических образцов осуществляли из высокодисперсных порошков, полученных различными методами растворной гомогенизации. В зависимости от состава и необходимого количества порошков применяли «бумажный синтез» (сжигание беззольных фильтров, пропитанных раствором смеси нитратов соответствующих металлов), акриламидную гелефикацию [3], полиядерное комплексообразование [4] или синтез из нитратов, растворенных в расплаве NH_4NO_3 . Фазово-сформированные порошки измельчали, прессовали в таблетки и спекали по режимам, выбиравшимся отдельно для каждого состава. Получение тонкостенных (100-300 мкм) плотных керамических трубок BSCO было осуществлено автором совместно с сотрудниками Института Электрофизики УРО РАН к.х.н. А.С. Липилиным и д.ф.м.н. В.В.Ивановым по разработанному ими методу, сочетающему шликерное литье на лавсановую ленту, скрутку высушенной керамической массы в рулет, радиальное магнитноимпульсное прессование [5] и последующее спекание в вертикальном положении в засыпке идентичного состава.

Обработка пористой поверхности лазером.

Для создания плотного слоя на поверхности пористых пленок и подложек в работе использовались лазеры двух типов: CO_2 -лазер Rofin-Sinar SLAB-350W ($\lambda=10.6\text{мкм}$) и диодный лазер Monochrom LBS-80-300W ($\lambda=800-810\text{нм}$). Мощность обоих лазеров составляла 145-150W. Скорость сканирования лучом CO_2 -лазера по поверхности образца составляла 500мм/ч, при этом образец нагревали внешней печью до $T=800^\circ\text{C}$. При обработке диодным лазером скорость сканирования составляла 35мм/ч, образец нагревали до $T=600^\circ\text{C}$. Эти эксперименты были осуществлены в рамках совместной инициативы к.х.н. В.В. Ленниковым (Ун-т Сарагосы, Испания).

Методы исследования.

Рентгеновская дифракция использовалась для определения фазового состава пленок и керамических образцов в режиме $\theta-2\theta$ -сканирования в геометрии Брэгга-Брентано на дифрактометрах SIEMENS-D5000 и ДРОН-3М (излучение $Cu-K_\alpha$). Определение параметров элементарной ячейки оксидов проводили на порошках по данным дифракции в камере Гинье, в качестве внутреннего стандарта использовали германий.

Дифракция нейтронов использовалась при изучении структуры BSCF при различных температурах. Определялось содержание кислорода в оксиде, его потери при нагревании и анализ магнитной структуры. Данные были получены проф. А.М. Балагуровым в ОИЯИ (г.Дубна) на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (HRFD), на реакторе ИБР-2. Ряд экспериментов был выполнен на

дифрактометрах DMC и HRPT в PSI (Швейцария) на источнике нейтронов SINQ. На DMC определялась абсолютная величина магнитного момента при $T=15\text{K}$. На HRPT определялась потеря кислорода при нагревании в вакууме до 950°C . Обработку спектров проводили по методу Ритвельда.

Элементный анализ пленок проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) на сканирующем электронном микроскопе JEOL 840A с системой анализа PGT IMIX и микроскопе CAMSCAN-4M, оборудованном системой EDAX. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, время накопления сигнала 90 с; анализ пленок на плоских подложках проводили в 3-5 точках, затем данные усреднялись. Состав пленок, нанесенных на трубчатые подложки, анализировали в 5-10 точках, расположенных вдоль всей длины трубки. Получаемый спектр обрабатывали на компьютере по процедуре ZAF-коррекции в предположении объемного образца. Для анализа пленок с низкой электронной проводимостью на них напыляли слой золота толщиной 20-40 нм (при ZAF коррекции золота включали в расчет).

Морфологию поверхности пленок исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах JEOL 840A (20-35кВ, до $\times 30000$), CAMSCAN-4M (20-35кВ, до $\times 50\,000$) и LEO SUPRA 50VP (5-15кВ, до $\times 200\,000$).

Термогравиметрический анализ проводили на приборе Netzsch STA 409 в камере с контролируемой атмосферой (воздух, Ar , O_2), а также на термовесах Perkin Elmer и термоанализаторе Perkin Elmer Pyris, в токе воздуха при атмосферном давлении в интервале температур $100\text{--}1000^\circ\text{C}$, используя Pt-тигли и Al_2O_3 как эталонное вещество. Во всех случаях прописывали базовую линию весов в том же температурном режиме.

Термическое расширение образцов и их усадку при спекании изучали методом дилатометрии на кварцевом дилатометре, созданном нами на основе датчика линейных перемещений ЛИР-14 (точность 1мкм), соединенного с персональным компьютером.

Определение среднего размера порошков и их распределение по размерам проводили на лазерном седиментографе «Анализетте-22», используя предварительное ультразвуковое диспергирование порошков в водной среде.

Измерение плотности керамических образцов проводили методом гидростатического взвешивания, предварительно покрывая образцы лаком.

Измерение газопроницаемости асимметричных мембран и подложечных материалов проводили на созданной нами установке, состоящей из металлического сосуда известного объема V и устройства для герметичного подсоединения плоских или трубчатых образцов. В сосуд нагнетали газ (N_2 или Ar) до избыточного по отношению к атмосфере давления P_0 , после чего с помощью датчика, соединенного с компьютером, фиксировали падение избыточного давления во времени $P = f(t)$, происходившее за счет истечения газа через изучаемый образец определенной площади S . Расчет удельного потока газа выполняли по формуле:

$$j [\text{моль/сек}\cdot\text{см}^2] = \frac{(P - P_0)V}{22,4 \cdot \Delta t \cdot S}.$$

Построение зависимостей $j=f(p)$, где $p=(P_o-P)/2$, позволило разделить две составляющие молекулярного потока – диффузию Кнудсена и вязкое течение.

Измерение высокотемпературной кислородной проницаемости проводилось по разработанной нами методике, основанной на анализе квадрупольным масс-спектрометром Quadrex 200 (Leibold) Образец находился в градиенте парциальных давлений кислорода 0.21 бар – 10^{-3} бар, (т.е осушенный воздух – аргон при давлении 1 бар) и температуре до 1000°C. Газы (O_2 и N_2), проникшие через мембрану, захватывались потоком аргона, который затем подвергался масс-спектрометрическому анализу Для герметичного соединения плоских образцов с измерительной системой использовали кольцевые золотые прокладки в сочетании с пружинным поджимом, в этом случае герметизация ячейки происходила при $T>700^\circ\text{C}$. При измерении кислородной проницаемости трубчатых мембран измерительную ячейку герметизировали боратым стеклом ($T_{\text{размягчения}} = 950^\circ\text{C}$) или герметиком, устойчивым до 350°C (Lion, США). В последнем случае нагрев образца длиной 7-8 см осуществляли в центральной части на длине 1 см миниатюрной Pt-печью с острым профилем температуры.

Расчет плотности селективного потока кислорода производился по формуле:

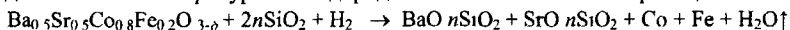
$$j_{O_2} \left[\frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \text{сек}} \right] = J_{Ar} (\Delta C_{O_2} - 0.23 \Delta C_{N_2}) / S$$

где J_{Ar} – поток аргона в системе, ΔC – изменение концентрации компонента по отношению к исходному содержанию в Ar, S – площадь проникновения. Вклад молекулярного проникновения O_2 рассчитывали по изменению концентрации N_2 . Коэффициент 0.23, учитывающий разницу градиентов и коэффициентов молекулярной диффузии для N_2 и O_2 , принимали независимым от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Свойства сложного оксида $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

Согласно данным рентгеновской дифракции, BSCF кристаллизуется в структуре кубического перовскита. Важным параметром, определяющим перенос кислорода через перовскиты при высокой температуре является кислородная нестехиометрия, зависящая от температуры и давления кислорода. Поскольку применение традиционного иодометрического метода определения содержания кислорода в данном случае невозможно, то нами была разработана методика высокотемпературного водородного восстановления по реакции



с гравиметрическим анализом, позволяющая рассчитать индекс $3-\delta$. Оптимальными параметрами методики, установленными по критерию минимальной дисперсии в парных экспериментах, являются: $T=1050-1070^\circ\text{C}$, $\tau = 4-5ч$, $R = m(BSCF)/m(SiO_2) = 1$. Кислородный индекс для оксида, насыщенного кислородом при $p(O_2) = 1\text{бар}$ (охлаждение от 1000°C до 200°C со скоростью 2 град/мин), составил 2.77(5). Это значение подтверждается расчетом заполнения кислородной подрешетки из спектра дифракции нейтронов по методу Ритвельда ($3-\delta = 2.78$). С учетом этого значения нами рассчитано

равновесное содержание кислорода в BSCF для высокотемпературных условий и других значений $p(\text{O}_2)$ по данным ТГА. Так, на воздухе при $T = 950^\circ\text{C}$ кислородный индекс достигает величины 2.59. Активный обмен кислородом оксида BSCF с газовой фазой начинается уже при $T > 350\text{--}400^\circ\text{C}$.

Высокая концентрация кислородных вакансий в BSCF при высокой температуре позволяла предполагать их упорядочение, например по типу браунмиллерита, а также упорядочение катионов Co и Fe. Предпринятое нейтронографическое исследование BSCF до $T = 950^\circ\text{C}$ (в вакууме) показало, что в дифракционном спектре оксида не наблюдается никаких сверхструктурных рефлексов, которые говорили бы об упорядочении вакансий кислорода или катионов, занимающих В-позицию перовскита.

Однако при комнатной температуре были обнаружены дифракционные максимумы ($d = 2.403, 1.829, 1.534, 1.347 \text{ \AA}$), дополнительные к рефлексам структуры перовскита (рис.1). Их интенсивность уменьшалась с ростом температуры, рефлексы полностью исчезали при $T > 300^\circ\text{C}$ и вновь появлялись при охлаждении. Очевидно, что это не имеет отношения к упорядочению вакансий, поскольку в этой области температур кислородный гетерообмен, как показывает ТГА, еще не возможен. Однако все эти рефлексы могут быть отнесены к антиферромагнитному упорядочению G-типа (каждый ион в В-подрешетке находится в октаэдрическом окружении катионов, обладающих противоположным спином). Нейтронографический эксперимент на образцах BSCF с различным кислородным индексом не выявил явной зависимости температуры Нееля от содержания кислорода, для всех образцов T_N составила $\approx 300^\circ\text{C}$. Антиферромагнитное упорядочение в оксиде BSCF было подтверждено также низкотемпературными измерениями магнитной восприимчивости.

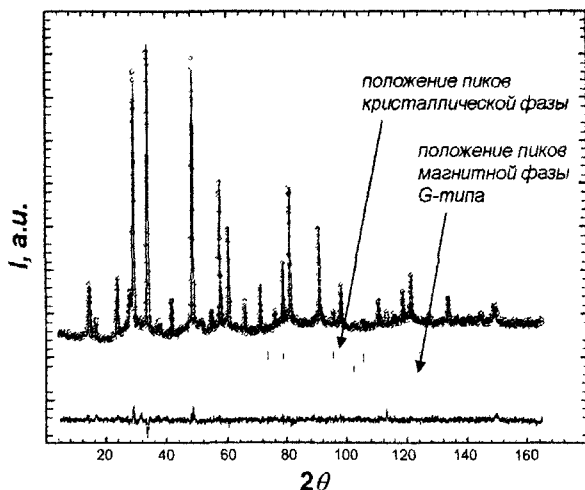


Рис.1. Нейтронограмма BSCF при 20°C и ее результат ее обработки по методу Ритвельда.

Важным эксплуатационным параметром мембранных материалов, в особенности в составе асимметричных мембран, является их коэффициент термического расширения. При исследовании керамики BSCF методом дилатометрии было показано, что значения КТР существенно различны для температуры, лежащей ниже и выше $\sim 460^\circ\text{C}$ (табл.2). Значение для интервала $100\text{--}460^\circ\text{C}$ характеризует собственно термическое расширение кристаллической решетки BSCF, тогда как резкое увеличение КТР при более высокой температуре связано с увеличением постоянной решетки перовскита в результате возрастания кислородной нестехиометрии при нагреве. В табл.2 данные дилатометрии сопоставляются с расчетом КТР из зависимости параметра ячейки от T по данным нейтронографии. Особенно хорошее соответствие наблюдается для низкой температуры, поскольку в этом случае гарантировано идентичное состояние исследованных образцов. Большее значение «нейтронографического» КТР при высокой температуре является естественным следствием большей кислородной нестехиометрии образца, изучавшегося в вакууме, по сравнению образцом, изучавшимся на воздухе в дилатометрическом эксперименте. Следует заметить, что для применения в качестве мембран особенно важны дилатационные свойства BSCF именно при высокой температуре.

Таблица 2. Линейные коэффициенты термического расширения BSCF.

Метод определения	T, °C	КТР $\times 10^6$, °C $^{-1}$
дилатометрия (воздух)	100-460	9.4
	460-1000	23.0
нейтронография (вакуум)	20-300	9.0
	300-950	30.9

Методом ТГА определена температура плавления BSCF, $T_{\text{пл}}=1178(5)^\circ\text{C}$. РФА плавня BSCF, закаленного до $T_{\text{крит}}$, показало отсутствие других фаз, кроме кубического перовскита с тем же параметром ячейки, что говорит о том, что при плавлении не происходит катионного разделения (в этом смысле плавление является конгруэнтным). Однако неизбежная потеря кислорода скорее позволяет говорить о газоперитектической реакции в квазибинарной системе BSCF – O₂ при плавлении.

2. Селективный перенос кислорода через керамику BSCF.

Как показано в литературном обзоре диссертации, для мембранных материалов важно знать их критическую толщину, при которой происходит смена лимитирующей стадии переноса кислорода — от диффузионно ограниченного переноса при больших толщинах к ограничению кинетикой гетерообмена кислородом на поверхности при малых толщинах керамической мембраны. Изученные нами температурные зависимости потоков кислорода через керамику BSCF разной толщины представлены на рис.2, из которого видно, что кислородная проницаемость при уменьшении толщины мембраны до

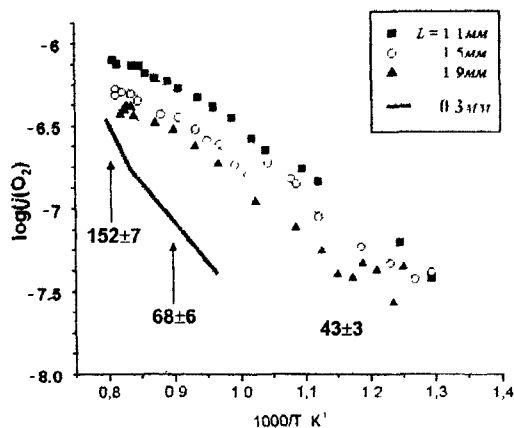


Рис.2. Ионные кислородные потоки через керамику BSCF. L — толщина керамики. Цифрами показаны значения $E_{акт}$ проницаемости в кДж/моль.

~ 1 мм заметно возрастает. Это говорит о диффузионном контроле переноса кислорода при толщине мембраны > 1 мм. $E_{акт}$ селективной проницаемости кислорода примерно постоянна в этом диапазоне толщин и совпадает с $E_{акт}$ диффузии O^{2-} по данным [2]. Эксперименты для толщин > 1 мм были выполнены на плоских мембранах, дальнейшее уменьшение их толщин оказалось невозможным из-за непрожности керамики, в особенности при ее герметизации образцов золотыми прокладками. В связи с этим образцы с $L < 1$ мм были приготовлены в форме трубок (крепление трубок в измерительном узле установки не требует большого механического напряжения) спеканием заготовок, полученных радиальным магнитноимпульсным прессованием высушенного и сформованного шликера (рис.3). Относительная плотность такой

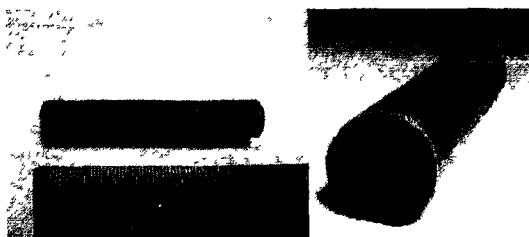


Рис.3. Керамические трубки BSCF с толщиной стенки 0.3 мм

керамики составила 85%, поэтому эти мембраны оказались не достаточно газоплотными и отношение селективного ионного потока кислорода к молекулярному в этом случае составило 0.3-0.2. Полный поток кислорода через

негазоплотную мембрану под действием градиента $p(\text{O}_2)$ можно представить в виде суммы молекулярного и ионного потоков:

$$J(\text{O}_2) = j(\text{O}_2)_{\text{mol}} \times S_1 + j(\text{O}_2)_{\text{ion}} \times S_2,$$

где $j(\text{O}_2)$ – плотности соответствующих составляющих потока, S_1 – площадь открытых пор, S_2 – площадь беспористой части мембраны. Бесспорно, что $j(\text{O}_2)_{\text{mol}} \gg j(\text{O}_2)_{\text{ion}}$ (т.к. $D_{\text{O}_2} \approx (10^2 - 10^3) D_{\text{O}^{2-}}$), поэтому доля молекулярного проникновения через поры становится не только значительной, но и доминирующей даже при, казалось бы, небольшой открытой пористости. Повидимому, понижение ионного потока происходит также по причине повышения активности кислорода на низкокислородной границе мембраны (соответственно, $\Delta p(\text{O}_2)$ уменьшается) при сопутствующем молекулярном проникновении O_2 по порам.

Хотя утонение керамики не привело к росту селективной кислородной проницаемости, однако энергия активации переноса резко возросла до значений, характерных для поверхностного кислородного обмена в BSCF [1]. Это говорит о том, что именно поверхностный обмен при толщине мембраны 0.3 мм стал лимитирующей стадией переноса кислорода. Т.о. можно утверждать, что критическая толщина для состава BSCF лежит в интервале 0.3-1.0 мм.

3. Получение асимметричных мембран.

Одной из наиболее сложных материаловедческих задач, которые необходимо решить при создании асимметричной мембраны, является получение газоплотной пленки на пористой подложке. Поскольку в работе использовались пористые подложки с весьма различным средним размером поверхностных пор ($\langle d \rangle = 0.05 - 100 \text{ мкм}$), то и использованные нами подходы к получению тонких сплошных слоев были разными.

При использовании подложек с поверхностными слоями, имевшими поры субмикронного размера, сплошные пленки толщиной 1-5 мкм были получены осаждением сложных оксидов в аморфном состоянии при температур, не превышавшей 600°C (рис.4). Такие пленки демонстрируют высокую газоплотность, сопоставимую с газоплотностью керамики, имеющей $d_{\text{отн}} \sim 90\%$. Это в особенности характерно для пленок La_2NiO_4 , обладающего наименьшим КТР ($12 \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$) из всех изученных нами смешанных проводников.

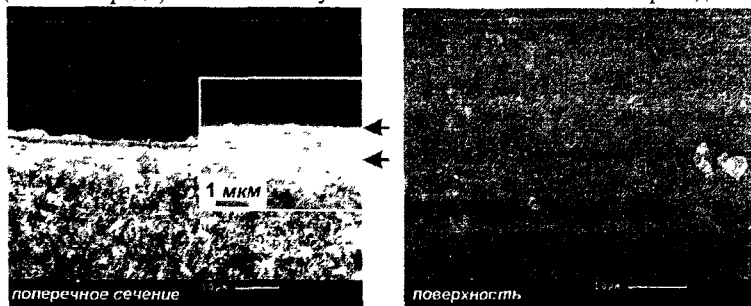


Рис.4. СЭМ плотных аморфных пленок состава La_2NiO_4 на подложках Al_2O_3 с тонкопористым ($\langle d \rangle = 0.06 \text{ мкм}$) поверхностным слоем $T_{\text{осад}} = 550^\circ\text{C}$.

Однако при повышении температуры происходят процессы кристаллизации перовскитной фазы, ее усадка при спекании и спекание поверхностного слоя подложки. Возникающие при этом поверхностные напряжения, действующие в совокупности с различием КТР пленки и подложки, неизбежно приводят к отслоению верхнего субмикронного слоя подложки (рис.5).

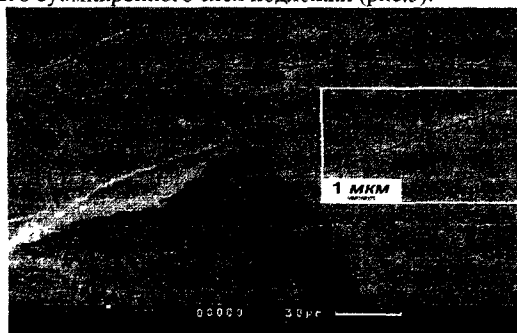


Рис.5. СЭМ поверхности пленки (показана стрелкой), отслоившейся после отжига при 900°C; пленка полупрозрачна на подложке с тонкопористым поверхностным слоем.

Показано, что пленки перовскитных материалов с $\text{КТР} > 20 \times 10^{-6} \text{град}^{-1}$ также можно получать сплошными на указанных подложках, применяя композитный подход. Так были получены плотные слои $(\text{La,Ca})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$, содержащие Co_3O_4 как примесную фазу и включения частиц серебра в приповерхностном слое пленки.

На подложках с крупными поверхностными порами микронного размера можно получить лишь неплотные пленки колончатой структуры (рис.6.). Показано, что более плотной микроструктуры пленок можно добиться путем нанесения пленок в парах легкоплавких летучих оксидов (PbO , Bi_2O_3), этот подход применялся ранее при получении эпитаксиальных пленок [6].

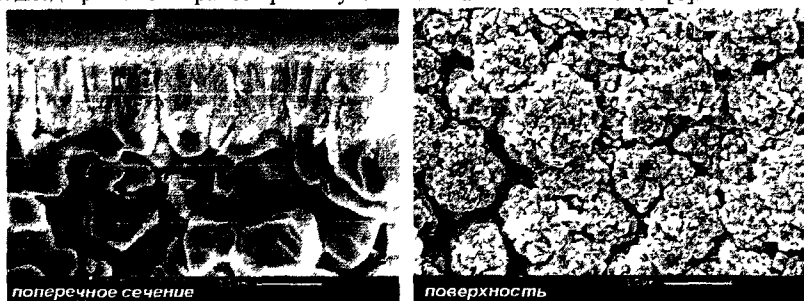


Рис.6. Пленки колончатой структуры состава $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ на подложке Al_2O_3 ($\langle d \rangle = 5 \mu\text{м}$).

Достаточно эффективным оказался сходный подход к уплотнению пленок колончатой структуры рекристаллизационным отжигом с Bi_2O_3 или PbO . Результат такой рекристаллизации показан на рис.7, видно, что пленка теряет колончатую структуру и становится более плотной.

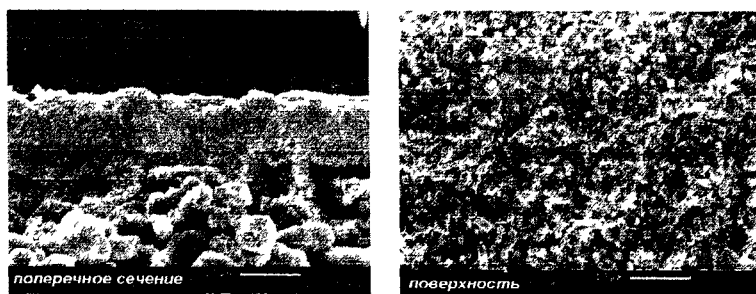


Рис.7. СЭМ пленки $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Fe})\text{O}_{3-\delta}$, рекристаллизованной при отжиге с флюсом Bi_2O_3 .

Сопоставление газопроницаемости пленки до и после рекристаллизационного отжига с флюсом подтверждает факт уплотнения (рис.8).



Рис.8. Кинетика уменьшения давления газа (N_2) при его истечении через асимметричные мембраны, $s=0.07\text{см}^2$ (эффект уплотнения колончатой микроструктуры при рекристаллизации с флюсом)

Определенного морфологического улучшения пленок удалось добиться также, модифицируя поверхность крупнопористых подложек путем заполнения поверхностных пор суспензией мелкодисперсного порошка идентичного по составу пленке смешанного проводника. Этот прием оказался также полезен для введения частиц Pt на поверхность раздела подложки и пленки (рис.9) для промотирования кислородного обмена (см.ниже).

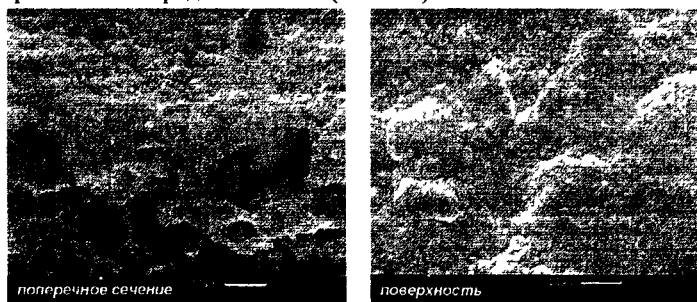


Рис.9. СЭМ пленки BSCF на подложке ($\langle d \rangle = 3\text{мкм}$), поверхность которой уплотнена порошком Pt-черни.

Наилучшие результаты по газоплотности и высокотемпературной устойчивости пленок были достигнуты осаждением BSCF при температуре 600°C на трубчатые пористые подложки $ZrO_2(Y_2O_3)$ со средним размером пор 0.14 мкм. Однако и в этом случае потребовалась предварительная модификация поверхности подложек, т.к. при нагреве мембран до рабочей температуры происходило химическое взаимодействие подложки и пленки, основным продуктом которого был $BaZrO_3$. Мы показали, что этому взаимодействию можно эффективно противостоять, создав на поверхности подложки перед получением пленки BSCF буферный слой $BaZrO_3$ осаждением BaO при высокой температуре методом МОСVD. Примечательно, что поровая структура и газопроницаемость подложки при этой обработке не изменяются.

4. Селективная проницаемость асимметричных мембран.

Процесс селективного переноса через асимметричную мембрану является многостадийным и сложным (рис.10). Суммарное сопротивление проникновению потока кислорода можно представить в виде последовательного соединения сопротивлений отдельных стадий: $R_{обш} = R_{гр}^1 + R_{об} + R_{гр}^2 + R_{подл}$. Наиболее важной задачей представлялось выяснение относительного вклада сопротивлений последовательных стадий переноса в полученных асимметричных мембранах.

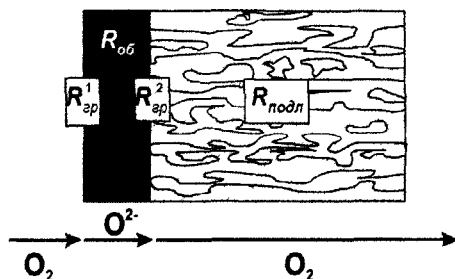


Рис.10. Проникновение кислорода через асимметричную мембрану. Схематически показаны слагаемые суммарного сопротивления потоку (R), отвечающие последовательным этапам проникновения.

Влияние скорости обмена кислородом между пленкой BSCF и газовой фазой изучали, активируя обменные реакции путем нанесения мелкодисперсной платины на поверхности пленки. Активация реакции на стороне низкого $p(O_2)$ (т.е. на границе пленка-подложка) приводит к увеличению селективного потока при $T < 900^\circ C$ (рис 11a). Это показывает, что поверхностная реакция является медленной и лимитирует перенос кислорода лишь при пониженных температурах. Можно утверждать, что поскольку $E_{акт}$ реакции на поверхности пленки выше, чем $E_{акт}$ диффузии ионов в BSCF, то вклад кинетики поверхностного процесса при более высокой температуре перестает быть доминирующим.

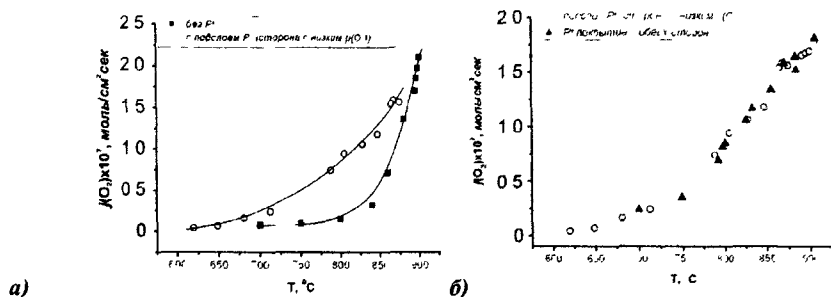


Рис.11. Влияние активации поверхностного обмена кислородом мелкодисперсной платиной на селективную проницаемость асимметричной мембраны BSCF/YSZ. *а)* активация со стороны низкого $p(O_2)$, *б)* активация с обеих сторон; сравниваются измерения при втором термическом цикле.

Сравнение кислородной проницаемости мембран, в которых Pt-катализатор был нанесен лишь со стороны низкого $p(O_2)$ и с обеих сторон (рис.11б), показывает, что $T < 900^\circ\text{C}$ лимитирующей является реакция обмена кислородом с газовой фазой на границе пленки именно с низким $p(O_2)$.

Для выявления лимитирующей роли пористой подложки YSZ сравнивали селективную проницаемость пленочных мембран, полученных на подложках разной толщины (рис 12). Предварительно было показано, что уменьшение толщины подложки YSZ как таковой (без пленки) приводит к увеличению диффузионного потока газов через нее.

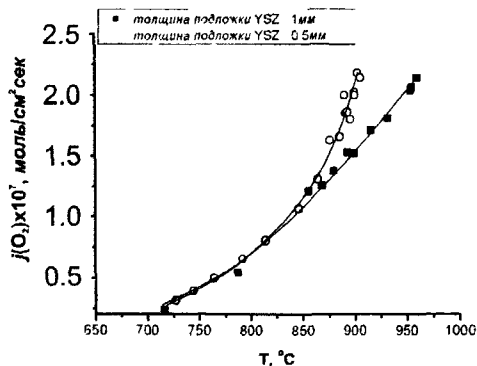
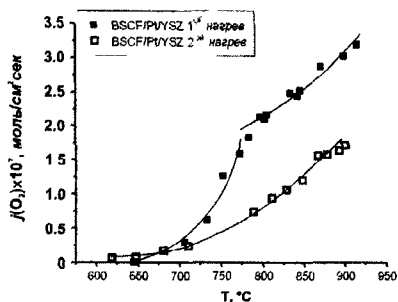


Рис.12. Влияние толщины пористой подложки на селективную проницаемость мембраны BSCF/YSZ. Сравняются измерения при первом термическом цикле.

Видно, что разница в проницаемости пленочных мембран становится заметной лишь при $T > 870^\circ\text{C}$; это также подтверждает вывод о лимитирующей роли поверхностной реакции при более низкой температуре. Увеличение же селективного потока при $T > 870^\circ\text{C}$ с уменьшением толщины подложки указывает на то, что в этих условиях суммарная скорость переноса кислорода ограничена сопротивлением, которое оказывает пористая подложка YSZ, имеющая средний размер пор 0.15 мкм и толщину $0.5\text{--}1\text{ мм}$, молекулярному потоку кислорода через нее.

С практической точки зрения чрезвычайно важен вопрос устойчивости мембран при повторных нагревах. На рис.13 показаны зависимости селективных (ионных) и молекулярных потоков кислорода через мембраны BSCF/Pt/YSZ при первом и втором нагревах. Видно, что ионный поток кислорода при повторном нагреве сильно уменьшился, тогда как молекулярный поток O_2 , напротив, возрос. Эти изменения естественно связать с возникновением микротрещин в пленке при ее охлаждении, поскольку ее КТР сильно превышает КТР пористой основы. Объяснения подобного явления даны выше в комментарии к рис.2.

Ионный поток кислорода



Молекулярное проникновение O_2

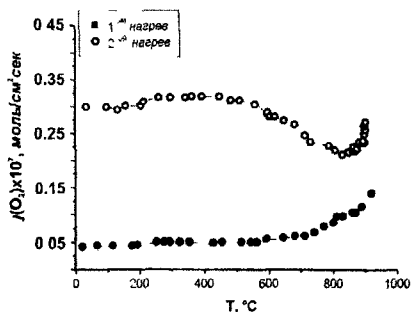


Рис.13. Селективная (ионная) и молекулярная проницаемость мембраны BSCF/Pt/YSZ по кислороду при первом и втором термических циклах.

Различие в КТР можно устранить единственным способом — использовать подложку с составом идентичным пленке. Кроме того, как следует из представленных результатов, уменьшение толщины или укрупнение размера пор использованных подложек YSZ не могут рассматриваться как перспективные направления увеличения потока кислорода и, следовательно, по сумме этих аргументов целесообразно изменить саму концепцию конструкции мембраны. Предлагаемая нами новая концепция сводится к уплотнению поверхности крупнопористых и высокопроницаемых трубок BSCF путем переplавки. При этом используется установленный нами факт конгруэнтного плавления состава BSCF, а также величина параметра L_c — критическая толщина пленки, оцененная

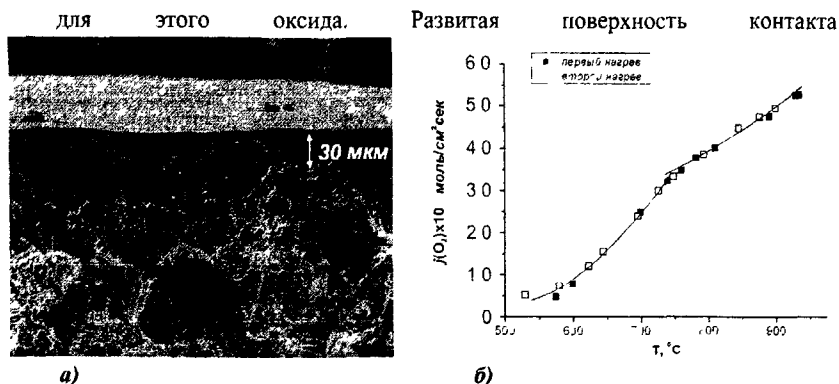


Рис.14. Микроструктура поперечного скола (слева) и кислородная проницаемость (справа) асимметричной мембраны, полученной с помощью лазерной переплавки поверхности пористой трубки BSCF.

плавленной поверхности с пористой основой дает основание считать, что реакция кислородного обмена на этой границе будет проходить с гораздо большей скоростью. Это в свою очередь должно понизить величину L_c и сделать оправданным уменьшение толщины плотного плавленного слоя до десятков микрон. В то же время, пористая основа мембраны, характеризующаяся большим размером пор и высокой общей пористостью, не должна оказывать значительного сопротивления молекулярному оттоку кислорода в область низкого P_{O_2} .

В качестве способа поверхностного переплава нами был применен нагрев сканирующим лазерным лучом. На рис.14а показано поперечное сечение оплавленной лазером пористой трубки BSCF; видно, что несмотря на крупные поры подложки поверхностная пленка весьма плотная и имеет небольшую толщину. На рис.14б показаны температурные зависимости селективного потока кислорода, измеренные в двух последовательных экспериментах. Можно отметить, что величина потока превышает все результаты, полученные на асимметричных мембранах с подложками YSZ, а также хорошо воспроизводится при повторном испытании. Измеренное молекулярное проникновение через такую мембрану практически не зависит от температуры и одинаково при первом и втором термоцикле, что наглядно демонстрирует преимущество устранения разницы КТР между плотным и пористым слоями мембраны. Однако рассчитанное отношение селективного ионного потока кислорода к молекулярному невелико и составляет 0.3 при 500°C и 3 при 900°C. Это означает, что целесообразно дополнительное уплотнение поверхностного оплавленного слоя, что может быть с успехом осуществлено методом MOCVD: тонкая пленка, нанесенная на гладкий оплавленный слой при низкой температуре, должна эффективно закрыть остаточные поры малого размера. Кроме того, целесообразно увеличение внешней поверхности мембраны, что может быть также сделано методом MOCVD, путем осаждения рыхлых пленок

колончатой структуры при более высокой температуре и большой скорости их роста.

ВЫВОДЫ

1. Определены значения кислородной нестехиометрии $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ – перспективного материала для создания селективных кислородных мембран при различных $p(O_2) - T$ условиях. Показано, что обмен кислородом этого оксида с газовой фазой интенсивно проходит уже при температуре 400°C. Установлено, что, несмотря на большую концентрацию кислородных вакансий при высокой температуре, это соединение сохраняет структуру перовскита и плавится конгруэнтно при 1178°C. Впервые определены значения КТР для этого оксида: $9.4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (25-460°C), что соответствует тепловому расширению без изменения состава, и $23.0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (460-1000°C), что соответствует термическому расширению, включающему увеличение параметра элементарной ячейки при потере кислорода. Впервые обнаружено антиферромагнитное упорядочение G-типа в структуре этого оксида с температурой Нееля ~300°C.
2. Разработана масс-спектрометрическая методика измерения высокотемпературной газопроницаемости материалов, позволяющая определить ионный и молекулярный потоки кислорода сквозь оксидные мембраны со смешанной проводимостью.
3. Изучена кислородная селективная проницаемость керамических мембран, полученных на основе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, в том числе в виде трубок с толщиной стенки 200-300 мкм. Проведена оценка критической толщины, соответствующей смене скорость-определяющей стадии переноса через керамические мембраны этого состава.
4. Методом MOCVD впервые получены асимметричные тонкопленочные мембраны на основе оксидов $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ и $La_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, нанесенных на плоские и трубчатые подложки различной пористости. При этом предложены и опробованы следующие подходы к повышению газоплотности тонких слоев: модификация поверхности подложек, осаждение пленок в присутствии флюсов, рекристаллизационный отжиг пленок с флюсами, получение композитных пленок, лазерный переплав поверхности пленок и подложек.
5. Показано, что ниже ~870°C кислородный поток сквозь асимметричные мембраны на основе тонких слоев $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ограничен скоростью обмена с газовой фазой на низкокислородной границе, тогда как при более высокой температуре – проницаемостью подложки при субмикронном размере пор. Сформулирована новая концепция структуры асимметричных кислородных мембран и технологических подходов к ее реализации.

Цитируемая литература

1. Z. Shao, S. M. Halle, A high performance cathode for the next generation of solid oxide fuel cells – *Nature* 431 (2004) 170-173
2. Z. Shao *et al* , Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane – *J. Mem. Science* 172 (2000) 177-188.
3. А.Б. Антипов, Гель-комплексонатный синтез ультрадисперсных порошков и керамики (на примере перовскитных функциональных материалов) – Дисс канд хим наук – Москва:ФНМ-МГУ (2004) 134 с.
4. Л.И. Мартыненко и др., Синтез титаната бария с использованием комплексонатов – Неорг. материалы 33/5 (1997) 581-592.
5. В.В. Иванов, Получение наноструктурных керамик с использованием магнитно-импульсного прессования порошков - Дисс. докт. физ.-мат. наук – Екатеринбург: УГТУ-УПИ (1998) 299 с.
6. А.А. Molodyk *et al.*, Volatile surfactant assisted MOCVD of thin oxide films – *J de Physique IV* (1999) Pr8-709.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. R. Muydinov, M. Novojilov, O. Gorbenko, I. Korsakov, A. Kaul, D. Stiens, S. Samoilonkov, G. Wahl, CVD of thin oxygen permeable membrane films – *Chem. Vap. Deposition XVI and EUROCVD 14*, Proc Book-2 (2003) 1540-1546
2. R. Muiyidinov, M. Novojilov, O. Gorbenko, I. Korsakov, A. Kaul, S. Samoilonkov, G. Wahl, V. Vashook, The Development of Gas Tight Thin Films of $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Fe})\text{O}_3$, $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$, and La_2NiO_4 for Oxygen Separation – NATO Workshop book: *Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems* (2003) 261-267.
3. R. Muiyidinov, M. Popova, A. Kaul, Development and characterization of thin-film perovskite membranes with oxygen permeability, in: Solid-State Ionics—2004, eds. Ph. Knauth, C. Masquelier, E. Traversa, E.D. Wachsman – *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 835 Warrendale, PA, (2005) 88-94.
4. Р.Ю. Муйдинов, М.Н. Попова, А.Р. Кауль, Получение и изучение тонкопленочных кислородных мембран на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – ДАН, Химическая технология, 402/2 (2005) 1-4.
5. D. Stiens, R. Muiyidinov, A. Kaul, G. Wahl, Metal organic chemical vapor deposition and oxygen permeation measurements of tubular ceramic membranes – *International Workshop on High Temperature Superconductors and Novel inorganic Materials Engineering MSU-HTSC VII* (2004) in press.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен своему учителю, профессору А.Р.Каулю, а также всем коллегам по научно-исследовательской группе, в особенности д.х.н. О.Ю.Горбенко, к.х.н. И.Е.Корсакову, студентам ФНМ М.Н.Поповой, А.В.Парфеновой и А.В.Бледнову за большую помощь в экспериментальной работе и обсуждении результатов.

Автор выражает глубокую признательность д.ф.-м.н. А.М.Балагурову (ОИЯИ, г.Дубна), д.ф.-м.н. В.В.Иванову, к.х.н. А.С.Липилину (Институт электрофизики, г.Екатеринбург), к.х.н. В.В.Ленникову (Университет Сарагосы), др. Д.Штинцу (D.Stiens) и профессору Г.Валю (G.Wahl, Technische Universität Braunschweig) за плодотворное сотрудничество и помощь.

Отдельную благодарность автор выражает своей жене, аспирантке ФНМ МГУ О.В. Котовой.

Отпечатано в копицентре « СТ ПРИНТ »
Москва, Ленинские горы, МГУ, 1 Гуманитарный корпус
www.stprint.ru e-mail: zakaz@stprint.ru тел: 939-33-38
Тираж 105 экз. Подписано в печать 02.11. 2005 г.

№ 21 007

РНБ Русский фонд

2006-4

19642