

УДК 661.937:544.022.38:546.083:544.015.3:544.43

DOI: 10.15372/KhUR20180515

Влияние технологических параметров метода фазовой инверсии на морфологию микротрубчатых мембран

Н. В. НИФТАЛИЕВА^{1,2}, Е. В. ШУБНИКОВА¹, А. П. НЕМУДРЫЙ¹¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: nemudry@solid.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск (Россия)

Аннотация

Изучено влияние ряда технологических параметров метода фазовой инверсии (состав внешнего коагулянта, величина воздушного зазора) на морфологию кислородпроницаемых микротрубчатых мембран (МТ), приготовленных из нестехиометрических перовскитов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFM x). Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что при увеличении воздушного зазора между фильтром и ванной с коагулянтом до 15 см либо при использовании раствора этанола в качестве внешнего коагулянта исчезает специфическая пористая структура МТ-мембран. Исследована кислородная проницаемость МТ-мембран на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.10$) оптимальной морфологии на воздухе и в атмосфере CO_2 .

Ключевые слова: керамические микротрубчатые мембраны, кислородпроницаемые мембраны, нестехиометрические оксиды, кислородная проницаемость

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе нестехиометрических оксидов со структурой перовскита обладают смешанной кислород–электронной проводимостью и рассматриваются в качестве перспективных мембран в химической, газовой и энергетической промышленности. В частности, они могут применяться для получения синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) в каталитических мембранных реакторах. Как правило, кислородпроницаемые мембраны в зависимости от геометрических характеристик разделяют на планарные и трубчатые. Сегодня широко распространена планарная геометрия мембран, поскольку она обеспечивает хорошую тепло- и массопередачу, имеет компактную сборку и готовится стандартными керамическими методами. Трубчатая геометрия, в свою очередь, имеет преимущество перед планарной в про-

цессах герметизации. Однако оба типа имеют существенный недостаток: значительные температурные градиенты вдоль мембраны приводят к разрушению материала во время термоциклирования. Для решения этой проблемы предложено использовать микротрубчатые (МТ) мембраны, которые выгодно отличаются не только более высокими кислородными потоками из-за малой толщины газоплотного слоя между пористыми слоями, но и улучшенной механической прочностью [1–3]. Кроме того, МТ-мембраны имеют повышенную термическую прочность, простоту при герметизации и масштабировании.

Один из наиболее перспективных путей получения МТ-мембран – метод фазовой инверсии. Согласно данным [4–6], контроль над микроструктурой полученных мембран можно осуществлять, варьируя технологическими параметрами процесса. Например, изме-

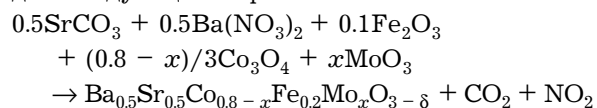
няя время осаждения, температуру пасты и коагулянта, величину воздушного зазора [7], пару растворитель/коагулянт и т. д.

Согласно [1, 2], нестехиометрические оксиды на основе перовскитов состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ (BSCFM x) обладают высокой химической и термической стабильностью, благодаря чему могут применяться в качестве мембранных материалов для процессов сепарации кислорода из воздуха.

Цель данной работы – получение МТ-мембран на основе нестехиометрических оксидов BSCFM x , а также изучение влияния технологических параметров метода фазовой инверсии на морфологию и транспортные характеристики кислородпроницаемых МТ-мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые нестехиометрические оксиды состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ (BSCFM x) ($0 \leq x \leq 0.10$) синтезировали керамическим методом. Для синтеза в качестве исходных веществ использовали оксиды, нитраты и карбонаты металлов классификации “х. ч.”. Уравнение реакции образования BSCFM x выглядит следующим образом:



Фазовый состав и структуру образцов определяли с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_{α} -излучение), линейный детектор Lynx-Eye. Уточнение структуры оксидов состава BSCFM x осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программного обеспечения Topas 4.2 (Bruker, Германия).

Микротрубчатые мембраны получены методом фазовой инверсии. Смесь, состоящую из 62.96 % порошка BSCFM x (BSCF), полученного после нагревания при 900 °С, 7.40 % PESf и 29.63 % NMP, гомогенизировали в стальных барабанах на валковой мельнице PROSTAR PR6000 в течение 40 ч до получения однородной пасты. Вязкость пасты контролировали с помощью ротационного вискозиметра Fungilab Smart, она составила 67 Па · с.

Морфологию МТ-мембран исследовали методом сканирующей электронной микроскопии

(СЭМ) с помощью электронного микроскопа HitachiTM 1000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, оснащенного рентгеноспектральным анализатором SwiftED-TMEDX. Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости МТ-мембран проводили с использованием специально разработанного реактора [2]. Омический нагрев мембраны ($l \sim 8$ см, $d \sim 0.4$ см) до рабочей температуры осуществляли путем пропускания через нее переменного тока [3]. Газовые потоки создавали с помощью газового смесителя УФПГС-4 (СоЛЮ, Новосибирск). Поток газа на выходе из мембраны анализировали с использованием квадрупольного масс-спектрометра QMS 200. Измерения стабильности кислородных потоков через МТ-мембраны в атмосфере CO_2 проводили при заданном парциальном давлении кислорода с питающей стороны мембраны ($p_{O_{2.1}} = 0.2$ атм) и при концентрации CO_2 в смеси с He, равной 10 % (скорость потока 90 мл/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных соединений $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ (BSCFM x) ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.10$), полученных медленным охлаждением на воздухе. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), в ходе синтеза оксидов BSCFM x ($x = 0, 0.02, 0.05$)

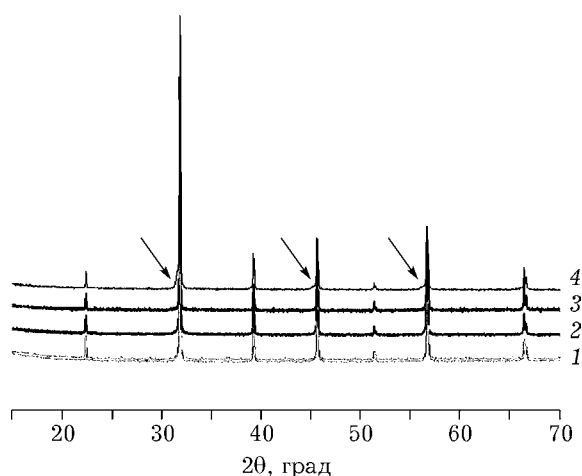


Рис. 1. Дифрактограммы образцов состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ (BSCFM x), x : 0 (1), 0.02 (2), 0.05 (3), 0.10 (4). Фаза двойного перовскита обозначена стрелками.

керамическим методом образуются монофазные продукты с кубической структурой перовскита, пространственная группа симметрии $Pm\bar{3}m$. На рентгенограмме образца BSCFM x ($x = 0.10$) помимо основных рефлексов кубического перовскита наблюдаются дополни-

тельные рефлексы, которые относятся к фазе двойного перовскита Ba/SrCoMoO₆ с тетрагональной структурой $I4/m$. Полученные данные согласуются с результатами работы [2].

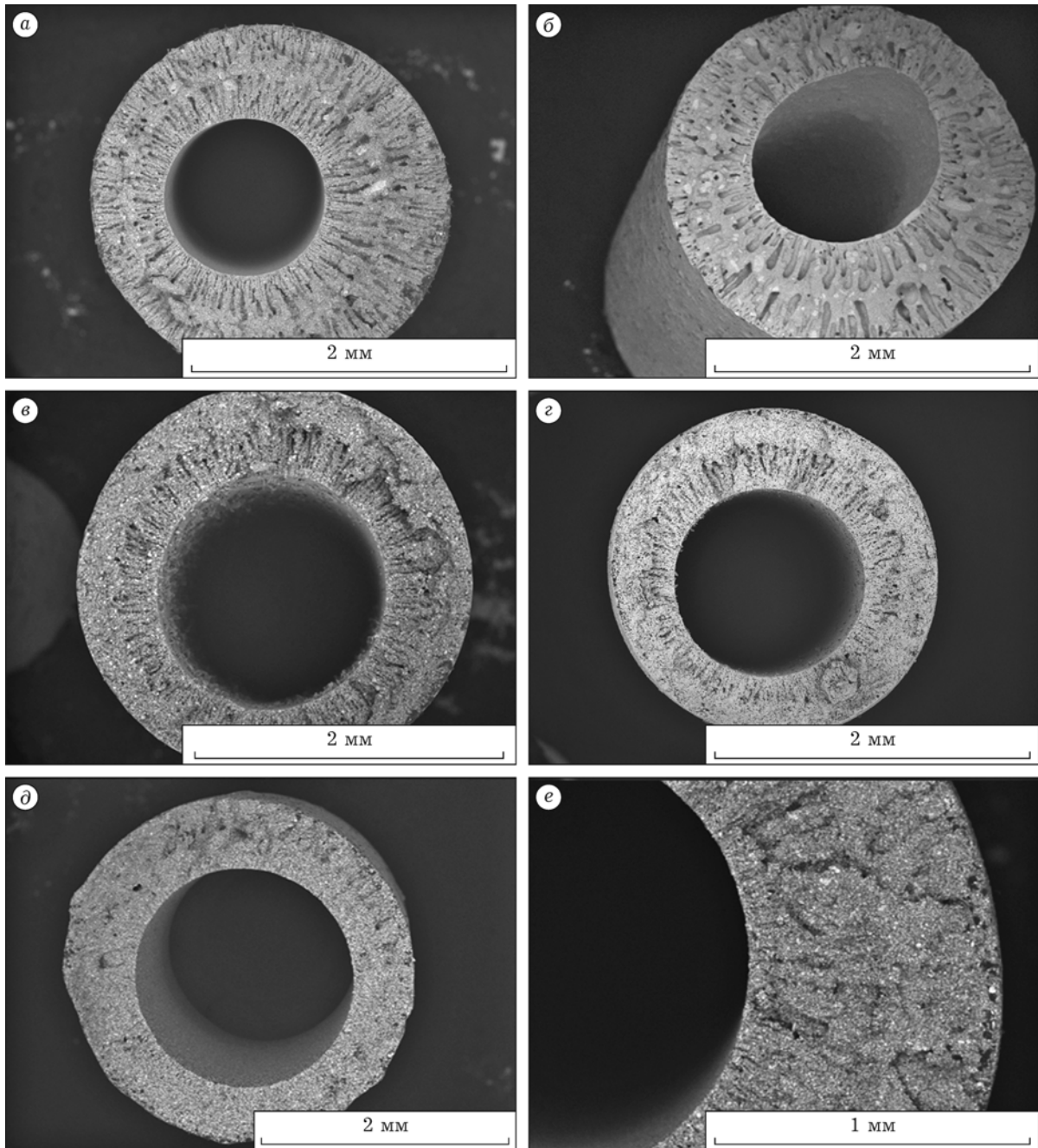


Рис. 2. Микрофотографии МТ-мембран состава BSCFM2 ($T_{\text{спек}} = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$) до (а, в, д) и после спекания (б, г, е). Величина воздушного зазора, см: 0.5 (а, б), 5 (в, г), 15 (д, е).

Варьирование величины воздушного зазора

Согласно данным [9], контролировать морфологию и микроструктуру МТ-мембран можно варьируя технологическими параметрами процесса фазовой инверсии. Нами исследовано влияние величины воздушного зазора между фильерой и внешним коагулянтном, а также состава внешнего коагулянта на микроструктуру полученных МТ-мембран.

Проведен анализ микроструктуры полученных МТ-мембран на основе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}Fe_{0.2}Mo_{0.02}O_{3-\delta}$ (BSCFM2) с помощью СЭМ. На микрофотографиях МТ-мембран состава BSCFM2 до (рис. 2, а, в, д) и после спекания при температуре 1150 °С (см. рис. 2, б, г, е) видно, что микроструктура МТ-мембран сохраняется после спекания. При минимальной величине воздушного зазора, равной 0.5 см, формируются удлиненные поры

в виде каналов с внешней и внутренней сторон мембраны (finger-like) с размерами 230–245 мкм и тонкий (20–50 мкм) газоплотный слой между ними (см. рис. 2, а и б). При увеличении воздушного зазора до 5 см внешний слой пор исчезает, мембрана состоит из внешнего газоплотного слоя толщиной 180–200 мкм и внутреннего пористого слоя толщиной 230–250 мкм (см. рис. 2, в, г). При воздушном зазоре в 15 см открытые поры в мембране не наблюдаются (см. рис. 2, д); при спекании стенки МТ-мембраны становятся газоплотными (см. рис. 2, е).

Исчезновение внешнего пористого слоя связано с локальным увеличением вязкости на внешней стороне мембраны за счет одновременного испарения растворителя и конденсации влаги из воздуха [8].

Таким образом, изменяя величину воздушного зазора можно получать керамические

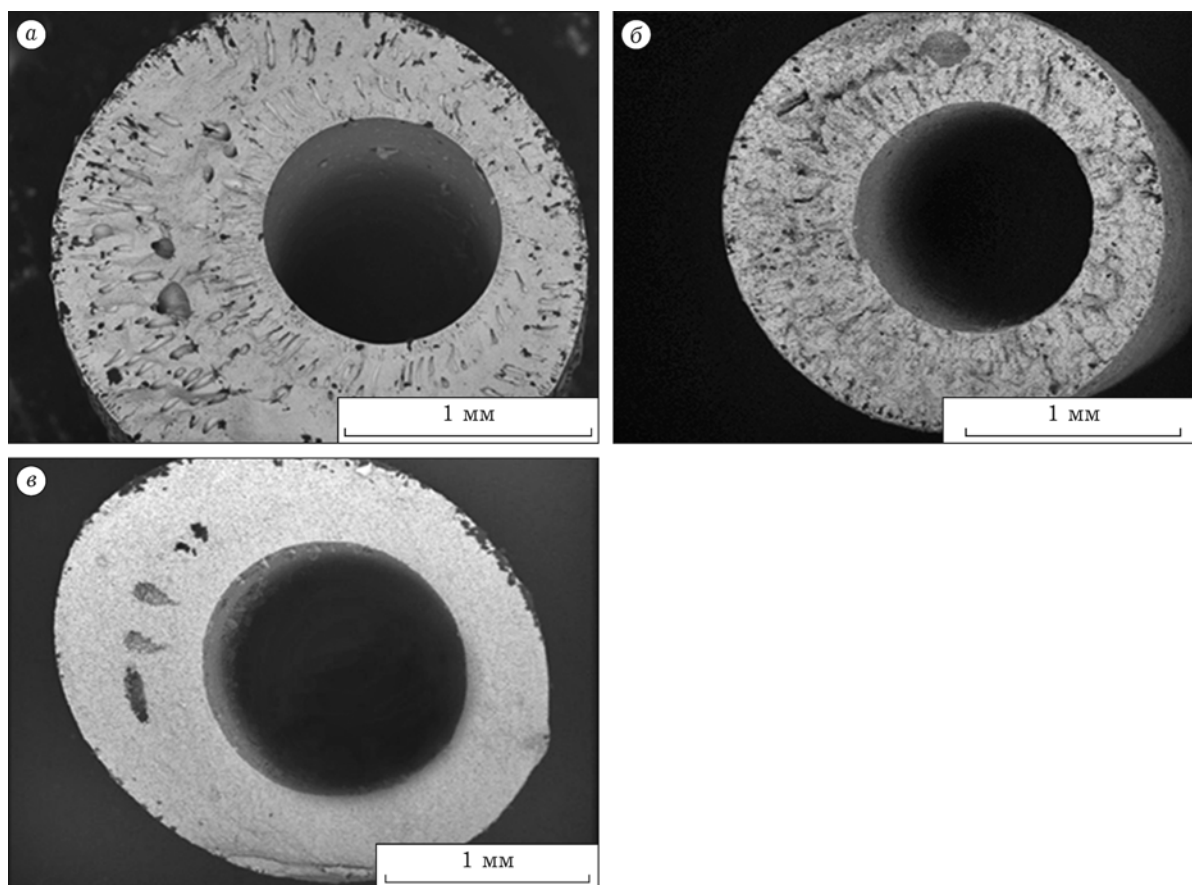


Рис. 3. Микрофотографии МТ-мембран состава BSCFM2, полученные методом фазовой инверсии при варьировании состава внешнего коагулянта: а – вода; б, в – водный раствор этилового спирта с массовой долей 30 (б) и 50 % (в).

МТ-мембраны с различным положением и толщиной газоплотного слоя. В свою очередь, это может существенным образом влиять как на процессы кислородной проницаемости, так и на механическую прочность изделий. Согласно данным [10], МТ-мембраны с тонким газоплотным слоем между слоями с открытой пористостью имеют максимальные значения кислородных потоков.

Варьирование состава внешнего коагулянта

На микроструктуру МТ-мембран, получаемых методом фазовой инверсии, также влияет состав внешнего коагулянта [8]. В данной работе в этом качестве использованы вода и водный раствор этилового спирта с массовой долей 30 и 50 %. На микрофотографиях полученных МТ-мембран на основе BSCFM2 (воздушный зазор 0.5 см; температура спекания 1150 °С) видно, что при использовании воды в качестве внешнего коагулянта формируются удлиненные (пальчиковые) поры в виде каналов с внешней и внутренней сторон мембраны, разделенные газоплотным слоем (рис. 3, а). При использовании 30 % раствора этилового спирта в качестве внешнего коагулянта (см. рис. 3, б) поры с внешней стороны мембраны исчезают, а с внутренней – уменьшаются в размерах. При использовании 50 % раствора этилового спирта открытая пористость (пальчиковая) МТ-мембраны исчезает и при спекании мембрана становится газоплотной.

Согласно литературным данным, влияние растворов этилового спирта с различной концентрацией на порообразование обусловлено массопереносом между растворителем и коагулянтном. В табл. 1 приведены коэффици-

енты диффузии для растворителя NMP и этилового спирта [11].

Согласно [11], процесс осаждения суспензии условно можно разделить на два типа. Один представляет собой замедленное разделение жидкой и твердой фаз, в котором относительно небольшое количество коагулянта диффундирует в суспензию (пасту). Другой предполагает быстрое разделение фаз, при котором большое количество коагулянта быстро диффундирует в суспензию. Из сравнения коэффициентов диффузии $D_{\text{вода/NMP}}$ и $D_{\text{этанол/NMP}}$ следует, что использование воды в качестве коагулянта будет способствовать быстрому разделению фаз, в отличие от растворов этилового спирта. Таким образом, после контакта суспензии с водой при погружении происходят быстрая коагуляция и образование удлиненных пор в виде каналов. При использовании растворов этилового спирта осаждение твердой фазы сдерживается относительно медленной диффузией коагулянта в пасту. В этом случае из-за полного удаления растворителя и недостаточного количества диффундирующего в суспензию коагулянта локально возрастает концентрация полимера, что способствует коагуляции суспензии и образованию сначала беспористого слоя. Последний будет препятствовать образованию удлиненных пор, что подтверждают полученные экспериментальные данные (см. рис. 3, б, в).

Определены оптимальные технологические параметры при приготовлении МТ-мембран для катод-несущих подложек ТОТЭ методом фазовой инверсии, обеспечивающие развитую микроструктуру материала: внешний коагулянт – вода, величина воздушного зазора – 0.5 см.

Исследования стабильности МТ-мембран в атмосфере CO₂

Одно из основных требований, предъявляемых к катодным материалам ТОТЭ – их стабильность в атмосфере, содержащей продукты окисления углеводородов (CO, CO₂, H₂). В данной работе исследована стабильность МТ-мембран на основе нестехиометрических оксидов состава Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF); Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}Fe_{0.2}Mo_{0.02}O_{3-δ} (BSCFM2), Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-δ} (BSCFM5)

ТАБЛИЦА 1

Коэффициенты диффузии NMP и этанола (D) [11]

Вещество/среда	$D \cdot 10^{-6}, \text{ см}^2/\text{с}$
NMP/вода	8.04
NMP/этанол	8.51
Вода/NMP	14.80
Этанол/NMP	10.76

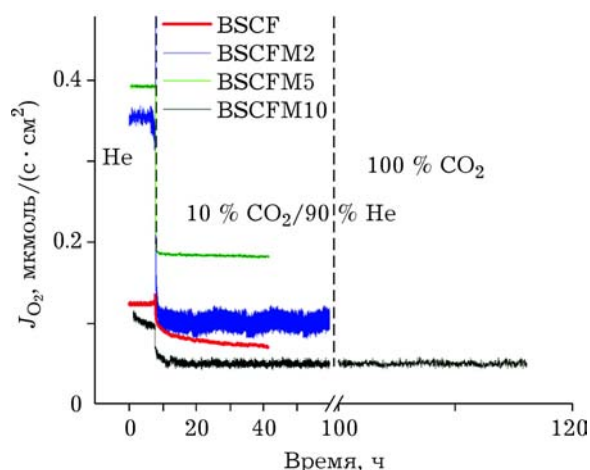


Рис. 4. Зависимость кислородных потоков МТ-мембран на BSCFM x ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.10$) в атмосфере CO₂ при $T = 630$ °С. Условия: $J_{\text{He}} = 90$ мл/мин; $p_{\text{O}_2,1} = 0.2$ атм.

и Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.7}Fe_{0.2}Mo_{0.1}O_{3- δ} (BSCFM10) в атмосфере CO₂. Согласно работе [12], нестехиометрический оксид BSCF химически нестабилен в атмосфере CO₂ из-за образования на поверхности карбонатов стронция и бария [13]. Однако введение катионов Mo⁶⁺ позволяет предотвратить деградацию материала и стабилизировать кислородные потоки за счет образования композиционного материала, состоящего из фазы двойного перовскита и кубического перовскита [2], и снижения основности оксида при введении кислых катионов молибдена.

На рис. 4 представлена временная зависимость кислородных потоков через МТ-мембраны состава BSCFM x ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.10$) в атмосфере с содержанием CO₂ 10 % при 630 °С. Кислородные потоки остаются стабильными и не претерпевают деградации в течение 70 ч в случае BSCFM2 и ~110 ч – в случае BSCFM10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами получены МТ-мембраны на основе оксидов Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3- δ} (BSCFM x) ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.10$) методом фа-

зовой инверсии. С помощью сканирующей электронной микроскопии показано изменение морфологии Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3- δ} (BSCFM x) ($x = 0.02$) МТ-мембран при варьировании величины воздушного зазора и состава внешнего коагулянта. Определены оптимальные технологические параметры процесса приготовления этим методом МТ-мембран для катод-несущих подложек ТОТЭ: величина воздушного зазора – 0.5 см; внешний коагулянт – вода. Согласно исследованиям кислородной проницаемости, МТ-мембраны состава BSCFM x ($x = 0.02, 0.05, 0.10$) стабильны в атмосфере CO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2019-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Markov A. A., Savinskaya O. A., Patrakeev M. V., Nemudry A. P., Leonidov I. A., Pavlyukhin Yu. T., Ishchenko A. V., Kozhevnikov V. L. // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 799–806.
- 2 Shubnikova E. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. Vol. 59. P. 242–250.
- 3 Popov M. P., Bychkov S. F., Nemudry A. P. // *Solid State Ionics.* 2017. Vol. 312. P. 73–79.
- 4 Kim H. J., Tyagi R. K., Fouda A. E., Jonasson K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. Vol. 62. P. 621–629.
- 5 Zheng Q. Z., Wang P., Yang Y. N., Cui D. J. // *J. Membr. Sci.* 2006. Vol. 286. P. 7–11.
- 6 Amirilargani M., Saljoughi E., Mohammadi T., Moghbeli M. R. // *Polym. Eng. Sci.* 2010. Vol. 50. P. 885–893.
- 7 Kingsbury B. F. K., Li K. // *J. Membr. Sci.* 2009. Vol. 328. P. 134–140.
- 8 Cong Ren. Fabrication and Characterization of Anode-Supported Micro-Tubular Solide Oxide Fuel Cell by Phase Inversion Method [Electronic resource]: PhD thesis. University of South Carolina, Columbia, 2015. 128 p. URL: <https://scholarcommons.sc.edu/etd/3134/> (date of application 25.07.2018).
- 9 Sumi H., Yamaguchi T., Hamamoto K., Suzuki T., Fujishiro Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 96. P. 3584–3588.
- 10 Tan X., Liu N., Meng B., Liu S. // *J. Membr. Sci.* 2011. Vol. 378. P. 308–318.
- 11 Reuvers A. J., Smolders C. A. // *J. Membr. Sci.* 1987. Vol. 34. P. 67–86.
- 12 Yan A. Y., Bin L., Dong Y. L., Tian Z. J., Wang D. Z., Cheng M. J. // *Appl. Catal., B.* 2008. Vol. 80. P. 24–31.
- 13 Arnold M., Wang H. H., Feldhoff A. // *J. Membr. Sci.* 2007. Vol. 293. P. 44–52.