

УДК 544.6.018.23:544.6.018.464

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫХ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ СЕПАРАТОРОВ СВЕРХЧИСТОГО КИСЛОРОДА

Анна Алексеевна Соловьева

Магистр 2 года,

кафедра «Материаловедение»

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Научный руководитель: И.Ю. Сапронов,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение»

Одной из современных задач неорганического материаловедения является создание новых материалов ионно-транспортных мембран для получения чистого кислорода, необходимого для нужд микро-, наноэлектроники и фармацевтики [1]. К сожалению, существующие кислородотранспортные материалы мембран (например, кобальто-феррит бария-стронция BSCF [2] или лантана-стронция LSCF [3]) недостаточно химически устойчивы в средней области температур ниже 800 °С ввиду наличия в составе бария и стронция, склонных к сорбции кислых газов (CO_2 , SO_2) из атмосферы [4], а также недостаточно термически устойчивы при циклировании «нагрев-охлаждение» из-за наличия в составе кобальта [5], поэтому актуален поиск новых среднетемпературных материалов мембран, лишенных этих проблем [6].

Недавно в качестве альтернативы существующим мембранным материалам с высокой смешанной ионно-электронной проводимостью в среднетемпературной области были предложены композиты «твердый оксид – расплав» [7-11]. В этих композитах, за счет смачивания твердых зерен расплавом выше температуры плавления эвтектики и формирования жидкоканальной зернограничной структуры [12], решена проблема химической и термической совместимости компонентов. Примером композитов данного типа являются материалы на основе систем $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ [13] и $\text{ZrV}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$ [14], в которых твердый BiVO_4 или ZrV_2O_7 обладают электронной проводимостью, в то время как расплав – смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью. Поскольку в этих композитах уровень кислород-ионной проводимости превышает или сопоставим с уровнем электронной проводимости, для увеличения сопряженной, или амбиполярной проводимости необходимо подобрать схожую систему, но обладающую более высоким уровнем электронной проводимости. Однако, для практического применения таких материалов и увеличения их производительности необходимо минимизировать рабочую толщину, что возможно осуществить путем создания тонкопленочной расплавно-оксидной мембраны на пористой подложке. При разработке системы «пористая подложка/плотная ионно-транспортная мембрана» важна химическая и термическая совместимость материала мембраны с данной подложкой, ее микроструктура (требуемая архитектура и иерархия пор) и приемлемые механические свойства, а также стабильность в условиях эксплуатации, в связи с этим, разработка материала конкретной пористой подложки должна учитывать эти необходимые аспекты.

В качестве материала мембраны в настоящей работе рассматриваются композиты с жидкоканальной зернограничной структурой (ЖЗГС) на основе $\text{NiV}_2\text{O}_6 - 25 \text{ мас. \% V}_2\text{O}_5$, а также $\text{CuV}_2\text{O}_7 - 20 \text{ мас. \% CuV}_2\text{O}_6$. В работе осуществлен синтез фазы NiV_2O_6 , CuV_2O_6 , CuV_2O_7 , композитов $\text{NiV}_2\text{O}_6 - 25 \text{ мас. \% V}_2\text{O}_5$ и $\text{CuV}_2\text{O}_7 - 20 \text{ мас. \% CuV}_2\text{O}_6$, а материала подложки – анодный оксид алюминия. Изучены транспортные свойства этих композитов в интервале 680...740 °С и оценен потенциал применения

этих материалов в качестве ионно-транспортных мембран для получения чистого кислорода из воздуха. Установлено, что композит на основе CuV_2O_7 – 20 мас.% CuV_2O_6 обладает максимальным коэффициентом проницаемости по кислороду $(1,9 \dots 3,7) \cdot 10^{-7}$ моль·см⁻²·с⁻¹ при 650...690 °С, сопоставимым с известными аналогами среди материалов ионно-транспортных мембран и может быть применен для выделения кислорода из воздуха.

Работа выполнена при поддержке гранта У.М.Н.И.К. (№ 0038549 от 15.12.2017).

Литература

1. Sunarso J., Baumann S., Serra J.M., Meulenberg W.A., Liu S., Lin Y.S., Diniz da Costa J.C. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation // J. Membr. Sci. 2008. Vol. 320. P. 13 – 41.
2. Zeng P., Chen Z., Zhou W., Gu H., Shao Z., Liu S. Re-evaluation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as oxygen semi-permeable membrane // J. Membr. Sci. 2007. Vol. 291. P. 148 – 156.
3. Teraoka Y., Zhang H.M., Furukawa S., Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides // Chem. Lett. 1985. No. 11. P. 1743 – 1746.
4. Liu Y., Zhu X., Li M., Liu H., Cong Y., Yang W. Stabilization of low-temperature degradation in mixed ionic and electronic conducting perovskite oxygen permeation membranes // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. P. 3232 – 3236.
5. Ullmann H., Trofimenko N., Tietz F., Stover D., Ahmad-Khanlou A. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes // Solid State Ionics. 2000. Vol. 138. P. 79 – 90.
6. Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. – Berlin: Springer. 2017. 367 p.
7. Белоусов В.В., Федоров С.В. Ускоренный массоперенос с участием жидкой фазы в твердых телах // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 44 – 64.
8. Belousov V.V. Electrical and mass transport processes in molten oxide membranes // Ionics. 2016. Vol. 22. P. 451 – 469.
9. Белоусов В.В. Инновационные оксидные материалы для электрохимической конверсии энергии и сепарации воздуха // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 934 – 950.
10. Belousov V.V. Next-generation electrochemical energy materials for intermediate temperature molten oxide fuel cells and ion transport molten oxide membranes // Acc. Chem. Res. 2017. Vol. 50. P. 273 – 280.
11. Belousov V.V., Kulbakin I.V., Fedorov S.V., Klimashin A.A. Novel molten oxide membrane for ultrahigh purity oxygen separation from air // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 34. P. 22324 – 22329.
12. Belousov V.V. Liquid-channel grain-boundary structures // J. Am. Ceram. Soc. 1996. Vol. 79. P. 1703 – 1706.
13. Belousov V.V., Fedorov S.V., Vorobiev A.V. The oxygen permeation of solid/melt composite BiVO_4 – 10 wt.% V_2O_5 membrane // J. Electrochem. Soc. 2011. Vol. 158. P. B601 – B604.
14. Кульбакин И.В., Федоров С.В., Воробьев А.В., Белоусов В.В. Транспортные свойства композитов ZrV_2O_7 - V_2O_5 с жидкостно-канальной зернограницной структурой // Электрохимия. 2013. Т. 49. С. 982 – 986.