

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 661.937.2+544.6.018.464

КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫЙ МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ
 $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ –50 мас. % δ - Bi_2O_3 , ПОЛУЧЕННЫЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ
ИЗ ЧАСТИЧНО РАСПЛАВЛЕННОГО СОСТОЯНИЯ

© 2021 г. П. Е. Дергачева^а, И. В. Кульбакин^{а, *}, А. А. Ашмарин^а, Д. Д. Титов^а, С. В. Федоров^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: ivkulbakin@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 03.03.2021 г.

В результате взаимодействия $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ при 900°C и кристаллизации из частично расплавленного состояния получен высокоплотный керамический композит $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ –50 мас. % δ - Bi_2O_3 , стабильный в диапазоне температур 730–820°C. Проведены рентгенофазовый анализ и дилатометрия, исследованы микроструктура и транспортные свойства полученного композита. Установлено, что при охлаждении композита ниже 730°C формируется метастабильная модификация γ - Bi_2O_3 , устойчивая до комнатной температуры и препятствующая растрескиванию при термоциклировании, объяснены причины данного явления. Показано, что композит обладает смешанной ионно-электронной проводимостью и коэффициентом проницаемости по кислороду $\sim 1.8 \times 10^{-8}$ моль $\text{см}^{-1} \text{с}^{-1}$ при 800°C, что указывает на перспективу его использования в качестве ионно-транспортных мембран для получения чистого кислорода из воздуха.

Ключевые слова: керамический композит, смешанная проводимость, ионно-транспортная мембрана, кислород

DOI: 10.31857/S0044457X21080043

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом все активнее развиваются технологии селективного выделения чистого кислорода из воздуха и других кислородсодержащих газовых смесей при помощи плотных ионно-транспортных мембран со смешанной ионно-электронной проводимостью [1–3], работающих при 600–1000°C. Так, традиционно используемые для получения кислорода перовскитные мембраны при работе в средней области температур (<800°C) склонны к растрескиванию и сорбции “кислых” газов (CO_2 и SO_2) из атмосферы [4–6], поэтому актуален поиск новых материалов мембран. Перспективными материалами таких мембран могут стать керамические композиты на основе рекордсмена по кислород-ионной проводимости при 730–820°C – нестабилизированного δ - Bi_2O_3 (~2 См/см) [7]. Однако получение материалов на основе чистого δ - Bi_2O_3 затруднительно из-за значительного изменения объема и растрескивания вследствие полиморфных превращений $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ при охлаждении [8]. Проблему растрескивания можно решить в композитах на его основе с химически и термически совместимым электропроводящим компонентом за счет обратимого метастабильного превращения δ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \gamma$ - Bi_2O_3

при термоциклировании благодаря принципу ориентационного и размерного соответствия Данкова–Конобеевского [9]. Такой подход был успешно реализован в композитах In_2O_3 –55 мас. % δ - Bi_2O_3 [10] и NiO –54 мас. % δ - Bi_2O_3 [11], однако уровень их электронной проводимости и проницаемости по кислороду был недостаточно высок. Настоящая работа посвящена получению и исследованию керамического композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ –50 мас. % δ - Bi_2O_3 , в котором также может быть реализован этот подход, но достигнуты более высокая электронная проводимость и коэффициент проницаемости по кислороду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали оксиды висмута, эрбия и рутения(IV) квалификации “ос. ч.”, а также этиловый спирт квалификации “х. ч.”. $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ получали твердофазным обжигом шихт исходных оксидов, взятых в соответствующих молярных соотношениях. Гомогенизацию шихт проводили в планетарной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch GmbH, Германия) в этиловом спирте (20% от общей массы порош-

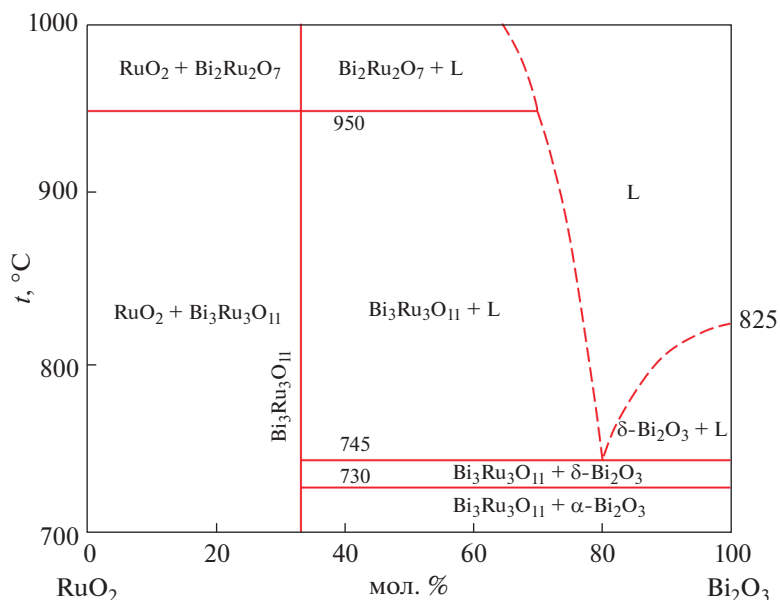


Рис. 1. Диаграмма состояния системы RuO₂-Bi₂O₃ [12].

ков) с использованием агатовых барабанов и шаров (соотношение по массе порошка и шаров – 1 : 5, скорость вращения барабанов – 200 об/мин, продолжительность – 30 мин). Далее шихты для синтеза Bi₃Ru₃O₁₁ и Bi_{1,6}Er_{0,4}O₃ выдерживали в течение 3 ч при 90 °С в сушильном шкафу для удаления спирта, после чего обжигали в алундовых тиглях при 700 и 800 °С соответственно в течение 24 ч с промежуточным помолотом. Состав полученных соединений Bi₃Ru₃O₁₁ и Bi_{1,6}Er_{0,4}O₃ контролировали при помощи рентгенофазового анализа (Shimadzu, Япония).

Керамический композит Bi_{1,4}Er_{0,6}Ru₂O₇-50 мас. % Bi₂O₃ получали из приготовленной по аналогичной методике смешением в планетарной мельнице шихты на основе Bi₃Ru₃O₁₁ и Bi_{1,6}Er_{0,4}O₃, взятых в необходимых массовых соотношениях. Далее к высушенной шихте добавляли 5 мас. % 10%-ного водного раствора поливинилового спирта и подвергали холодному одноосному прессованию при 200 МПа в бруски (5 × 5 × 20 мм) и таблетки (диаметр 10 мм, толщина 2 мм). Образцы нагревали со скоростью 2 град/мин и обжигали на воздухе при 800 °С в течение 8 ч с последующим жидкофазным спеканием при 900 °С в течение 2 ч, затем медленным охлаждением (2 град/мин) и кристаллизацией из частично расплавленного состояния. Условия синтеза композита подбирали эмпирически исходя из диаграммы состояния системы RuO₂-Bi₂O₃ (рис. 1) [12].

Фазовый состав композита после твердофазного обжига, в процессе жидкофазного спекания при 900 °С и после охлаждения ниже 700 °С определяли

методом РФА на дифрактометре XRD-6000 с высокотемпературной приставкой HA-1001 (Shimadzu, Япония). Рентгенограммы снимали в интервале углов 2θ от 10° до 61° с шагом 0.1°. Расшифровку полученных рентгенограмм осуществляли с помощью базы данных дифрактограмм ICDD PDF-2.

Поверхности брусков шлифовали на материалграфическом оборудовании Tegra System (Struers, Дания), затем проводили измерения электропроводности по методике, описанной в работе [13]. Электропроводность измеряли при охлаждении от 900 до 700 °С с шагом 25 °С и выдержкой в течение 30 мин при каждой температуре для достижения стационарного состояния.

Поверхность таблеток шлифовали до толщины 1.8 мм, после чего проводили газохроматографические измерения потока кислорода при 730, 750, 775 и 800 °С по методике, описанной в работе [13]. Коэффициент проницаемости по кислороду (K_{O₂}) полученного керамического композита Bi_{1,4}Er_{0,6}Ru₂O₇-50 мас. % δ-Bi₂O₃ в сравнении с другими мембранными материалами на основе оксида висмута [10, 11] оценивали по формуле:

$$K_{O_2} = \frac{j_{O_2} L}{\ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}}, \quad (1)$$

где j_{O₂} – поток кислорода, P'_{O₂} и P''_{O₂} – парциальное давление кислорода по обе стороны мембраны (P'_{O₂} ≫ P''_{O₂}), L – толщина мембраны.

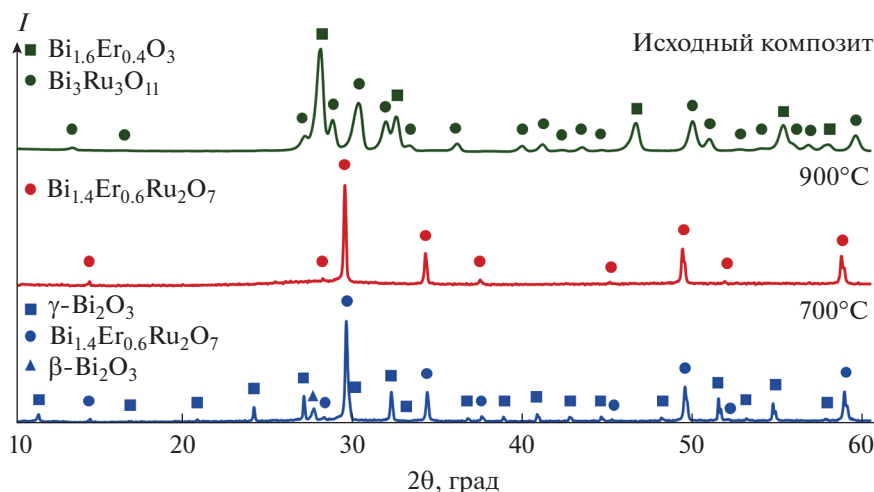


Рис. 2. Рентгенограммы исходного композита $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}\text{-Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ при комнатной температуре, композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ –расплав при 900°C и композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при 700°C .

Микроструктуру композита, охлажденного до комнатной температуры после проведения газохроматографических испытаний, изучали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-7401F (Jeol, Япония), анализируя поверхность шлифа в режиме обратнорассеянных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Измерение линейного термического расширения этого же композита, шлифованного до диаметра 5 мм и толщины 1.5 мм, осуществляли на dilatометре DIL 402 C (Netzsch–Gerätebau GmbH, Германия) в атмосфере аргона в диапазоне температур 25– 850°C при нагревании и охлаждении печи со скоростью 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма керамического композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7\text{-}50 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$ представлена на рис. 2. В результате взаимодействия исходных $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ (JCPDS № 52-0271, пр. гр. $Pn\bar{3}$, $a = 9.304 \text{ \AA}$) и $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ (JCPDS № 34-0377, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.502 \text{ \AA}$) при 900°C формируется расплав и твердый раствор $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$, изоструктурный пироксиду $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (JCPDS № 82-2002, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 10.2934 \text{ \AA}$). Параметр кристаллической решетки $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ при комнатной температуре равен 10.255 \AA , что немного отличается от рассчитанного по правилу Vegarda гипотетического параметра $a(\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7) = 0.7a(\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7) + 0.3a(\text{Er}_2\text{Ru}_2\text{O}_7)$, JCPDS № 28-0412, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 10.116 \text{ \AA}$, составившего 10.240 \AA . Различие экспериментального и гипотетического параметров решетки $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$, также наблюдавшееся в ряде других твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ [14, 15], обусловлено нели-

нейным изменением угла RuORu в структуре пироксидов в зависимости от содержания лантаноида (x) в составе и, соответственно, нелинейным изменением характера проводимости [16]. При кристаллизации из расплава ниже 820°C образуется модификация $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ со структурой флюорита (JCPDS № 77-0374, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.648 \text{ \AA}$), переходящая ниже 730°C в метастабильную модификацию $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ со структурой силленита (пр. гр. $I23$, $a = 10.250 \text{ \AA}$) [17]. На рентгенограмме композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7\text{-}50 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$ при 700°C также присутствуют следы промежуточной тетрагональной модификации $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 78-1793, пр. гр. $P\bar{4}2_1c$, $a = 7.741 \text{ \AA}$, $c = 5.634 \text{ \AA}$), исчезающей ниже 650°C и также превращающейся в $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что наличие пиков низкотемпературной моноклинной модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при охлаждении до комнатной температуры не обнаружено даже в следовых количествах.

Примечательно, что формирование следов метастабильной фазы силленита состава $\text{Bi}_{12}\text{Ru}_{20}$ в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$ наблюдали ранее лишь ниже 630°C [18], при этом основной фазой при охлаждении ниже 730°C являлась стабильная модификация $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, образование которой из $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ чаще всего приводит к растрескиванию материала. В нашем случае растрескивание материала при термоциклировании не наблюдалось, а обратимость метастабильного равновесия $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ сохранялась в том числе при термоциклировании композита. По-видимому, это можно объяснить близостью параметров кристаллических решеток силленита $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($a = 10.250 \text{ \AA}$) и твердого раствора $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ со структурой пироксидов ($a = 10.255 \text{ \AA}$) и принципом ориентационного и раз-

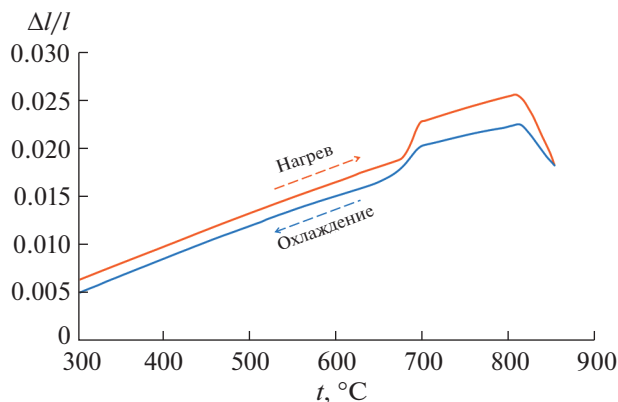


Рис. 3. Температурная зависимость линейного термического расширения ($\Delta l/l$) композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7-50$ мас. % Bi_2O_3 при 300–850°C.

мерного соответствия Данкова–Конобеевского, который наблюдался ранее в системе $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ [19]. Действительно, исследование термических свойств композита подтвердило, что значительного изменения объема при циклировании процессов нагревания–охлаждения не происходит (рис. 3), что решает проблему растрескивания, характерную для материалов на основе чистого нестабилизированного оксида висмута. Оцененный при 300–650°C коэффициент линейного термического расширения композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7-50$ мас. % Bi_2O_3 составил $3.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, это значение коррелирует с таковым для композита $\text{In}_{1.985}\text{Zr}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}-50$ мол. % Bi_2O_3 [20].

Микроструктура керамического композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7-50$ мас. % Bi_2O_3 , полученного в результате медленной кристаллизации из расплава ниже 820°C и охлажденного после проведения газохроматографических испытаний при 730–800°C, представлена на рис. 4. Видно, что наблюдаются три структурные составляющие: светлая ($\gamma-\text{Bi}_2\text{O}_3$), серая (твердый раствор $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$) и темная (поры). Пористость, по-видимому, сформировалась в результате выделения кислорода при разложении $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, что коррелирует с диаграммой состояния системы $\text{RuO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (рис. 1) [12] и подтверждается термогравиметрическими исследованиями композита, фиксирующими незначительную потерю массы. Из микроструктуры композита также видно, что на поверхности формируется плотный слой толщиной ~70 мкм, способствующий достижению высокой селективности по кислороду. Действительно, оцененная по отношению площадей пиков кислорода к азоту селективность составила более 100, т.е. чистота получаемого кислорода превысила 99%. Показано также, что композит преимущественно обладает металлическим типом проводимости, характерным для $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (рис. 5), при этом общий

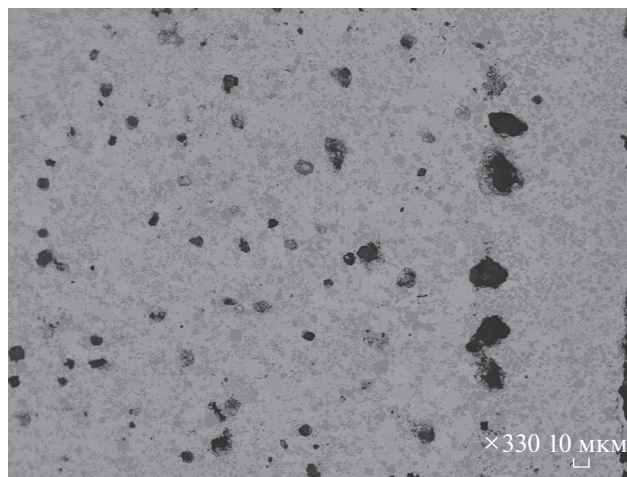


Рис. 4. Микрофотография поверхности шлифа композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7-50$ мас. % Bi_2O_3 , охлажденного до комнатной температуры после проведения газохроматографических испытаний при 730–800°C.

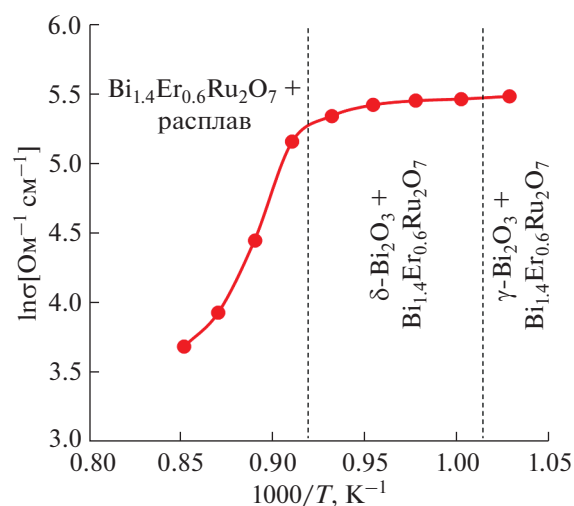


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности (σ) композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7-50$ мас. % Bi_2O_3 при 700–900°C.

уровень проводимости на два порядка величины превышает электронную проводимость композита In_2O_3-55 мас. % $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ [11] и на три порядка – проводимость композита $\text{NiO}-54$ мас. % $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ [10]. Соответственно, оцененный коэффициент проницаемости по кислороду керамического композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7-50$ мас. % $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$, составивший 1.8×10^{-8} моль/(см с) при 800°C, в шесть раз выше такового для $\text{NiO}-54$ мас. % $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ [11] и почти вдвое выше, чем у композита In_2O_3-55 мас. % $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ [10] (рис. 6), что указывает на перспективу его использования в качестве материала ионно-транспортных мембран.

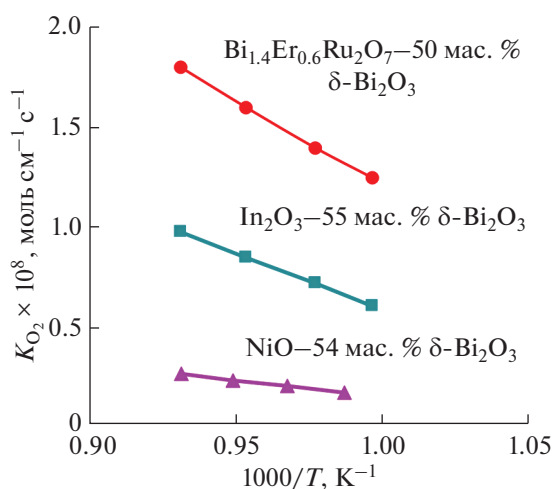


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента проницаемости по кислороду (K_{O_2}) композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ –50 мас. % $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при 730–800°С в сравнении с коэффициентами проницаемости по кислороду In_2O_3 –55 мас. % $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [10] и NiO –54 мас. % $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно сделать вывод, что керамический композит $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ –50 мас. % $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученный в результате медленной кристаллизации из частично расплавленного состояния, демонстрирует значительный потенциал для использования в качестве материала ионно-транспортных мембран. Отсутствие проблемы растрескивания при термоциклировании за счет реализации принципа Данкова–Конобеевского и высокая селективная проницаемость по кислороду керамического композита указывают на возможность разработки производительных асимметричных мембран на его основе, что и будет являться предметом дальнейших исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-00361), методическая часть (РФА) – в рамках государственного задания № 075-00328-21-00.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. Berlin: Springer, 2017. 367 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53534-9>
- Anderson L.L., Armstrong P.A., Broekhuis R.R. et al. // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 331. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.010>
- Steele B.C.H. // Mater. Sci. Eng. B. 1992. V. 13. № 2. P. 79. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(92\)90146-Z](https://doi.org/10.1016/0921-5107(92)90146-Z)
- Zhang C., Sunarso J., Liu S. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 10. P. 2941. <https://doi.org/10.1039/C6CS00841K>
- Nauels N., Herzog S., Modigell M. et al. // J. Membr. Sci. 2019. V. 574. P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.061>
- Liu Y., Zhu X., Yang W. // AIChE J. 2015. V. 61. № 11. P. 3879. <https://doi.org/10.1002/aic.14900>
- Harwig H.A., Gerards A.G. // J. Solid State Chem. 1978. V. 26. № 3. P. 265. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90161-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90161-5)
- Levin E.M., Roth R.S. // J. Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 2. P. 189. <https://doi.org/10.6028/jres.068A.019>
- Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20 \pm \delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с.
- Belousov V.V., Schelkunov V.A., Fedorov S.V. et al. // Electrochem. Commun. 2012. V. 20. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.04.001>
- Belousov V.V., Schelkunov V.A., Fedorov S.V. et al. // Ionics. 2012. V. 18. № 8. P. 787. <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0753-5>
- Hrovat M., Bernik S., Kolar D. // J. Mater. Sci. Lett. 1988. V. 7. № 6. P. 637. <https://doi.org/10.1007/BF01730319>
- Fedorov S.V., Belousov V.V., Vorobiev A.V. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 12. P. F241. <https://doi.org/10.1149/1.2990701>
- Kanno R., Takeda Y., Yamamoto T. et al. // J. Solid State Chem. 1993. V. 102. № 1. P. 106. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1012>
- Li L., Kennedy B.J. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 21. P. 4060. <https://doi.org/10.1021/cm034503q>
- Cox P.A., Egdell R.G., Goodenough J.B. et al. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16. № 32. P. 6221. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/16/32/014>
- Radaev S.F., Simonov V.I., Kargin Y.F. // Acta Crystallogr. B. 1992. V. 48. № 5. P. 604. <https://doi.org/10.1107/S0108768192003847>
- Prosychev I.I., Lazarev V.B., Shaplygin I.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 1981. V. 26. № 7. P. 1011.
- Kargin Y.F. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 9. P. 1419.
- Dergacheva P.E., Kulbakin I.V., Fedorov S.V. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 683. № 1. P. 012091. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/683/1/012091>