

## Керамические композиционные мембраны на основе $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ – $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ для получения кислорода

П. Е. Дергачева, И. В. Кульбакин, С. В. Федоров,  
А. С. Лысенков, В. В. Артемов

Методом горячего одноосного прессования в атмосфере аргона при усилии 35 МПа и выдержке при 800 °С в течение 1 ч получены керамические композиты  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 65 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ . Установлено, что фазовый состав этих композитов не изменяется в процессе газохроматографических исследований при 800 °С и соответствует заданному. Изучена микроструктура полученных композитов, показано формирование плотных композитов с общей пористостью менее 1 % и однородным распределением компонентов  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  и  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  в объеме материала. Исследованы транспортные свойства (общая проводимость, поток кислорода и селективность выделения кислорода по отношению к азоту) композитов при 600 – 800 °С. Так, при 800 °С электропроводность композитов  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$   $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 65 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  составила ~ 200 и 50 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, соответственно, при этом металлический характер их температурной зависимости проводимости коррелирует с температурной зависимостью для  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ . Коэффициент проницаемости по кислороду полученных керамических композитов ~ 7·10<sup>-9</sup> моль·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при 800 °С сопоставим с коэффициентами других мембранных материалов на основе оксида висмута, что говорит о потенциале их дальнейшего использования в задачах получения чистого кислорода из воздуха.

**Ключевые слова:** композит, смешанная ионная и электронная проводимость, горячее прессование, мембрана, кислород.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-6-22-28

### Введение

В настоящее время не ослабевает интерес к разработке новых материалов среднетемпературных ионно-транспортных мембран (ИТМ) для получения кислорода из воздуха и других кислородсодержащих газовых смесей [1]. Несмотря на наличие в США промышленных мембранных заводов для производства не менее 100 тонн чистого кислорода в сутки [2], задача создания высокопроизводительного и стабильного (> 40000 часов службы) материала среднетемпературных (600 – 800 °С) ИТМ пока не решена. Материал среднетемпературных ИТМ должен демонстрировать высокую производительность выделения чистого кислорода (> 1 мл/мин/см<sup>2</sup> [3]), быть недорогим и химически устойчивым в присутствии “кислых” ( $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ) газов, содержащихся в воздухе [4]. Так, наиболее

производительные ИТМ на основе перовскитов  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) или  $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (SCF) содержат в составе щелочноземельные катионы и, поэтому, склонны к сорбции “кислых” газов с формированием слабопроводящих сульфатов или карбонатов на поверхности мембран [5, 6], что приводит к деградации их транспортных свойств. Вариантом решения этой проблемы является модификация состава BSCF/SCF путем частичного допирования высокозарядными катионами ( $\text{Bi}^{3+}$  или  $\text{Ln}^{3+}$  в позиции А или  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  в позиции В структуры перовскита) [7 – 10]. Данный подход позволяет создавать устойчивые в присутствии  $\text{CO}_2$  перовскитные ИТМ с незначительно меньшей производительностью, однако не вполне решает проблему сорбции  $\text{SO}_2$ . Кроме того, кристаллохимический ресурс для поиска оптимального состава однофазных среднетемпературных,

производительных и стабильных материалов ИТМ для получения кислорода уже практически исчерпан, поэтому разработка композиционных материалов ИТМ представляется актуальной.

В композиционных ИТМ со смешанной ионно-электронной проводимостью, как правило, один из компонентов отвечает за кислород-ионный транспорт, а второй — за транспорт электронов и абсорбционно-десорбционные процессы поверхностного обмена кислорода на границах “воздух – мембрана” и “мембрана – чистый кислород” [11]. Следовательно, максимальные потоки кислорода для композиционных ИТМ можно получить при выборе химически совместимых компонентов с высокими кислород-ионной и электронной проводимостями. Поскольку максимальной кислород-ионной проводимостью ниже 800 °С обладает  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [12], склонный к растрескиванию из-за полиморфных превращений при термоциклировании [13], в качестве ионопроводящего компонента был выбран термически стабильный твердый раствор  $\delta\text{-Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , обладающий меньшей в сравнении с  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , но наиболее высокой проводимостью среди других электролитов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_3$  [14]. Вторым компонентом композитов была выбрана каталитически активная фаза  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  с металлической проводимостью [15]. Электронная проводимость  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  более, чем на два порядка величины превышает ионную  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , но за процессы поверхностного обмена кислорода отвечает именно  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ , поэтому для обеспечения максимальной производительности ИТМ на их основе целесообразно исследовать несколько различных составов композитов.

Цель данной работы — изучение транспортных свойств керамических композитов  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 65 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и оценка потенциала их использования в качестве ИТМ для получения кислорода.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов были использованы 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 мольных соотношениях. Гомогенизацию шихт проводили в планетарной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch GmbH, Германия) в этиловом спирте (20 % от общей массы порошков) с использованием агатовых барабанов и шаров (соотношение по массе порош-

ка и шаров — 1:5; скорость вращения мельницы — 200 об/мин, продолжительность — 30 мин). Далее полученные шихты для синтеза  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  и  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  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 помолом. Характеризацию фазы  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  и твердого раствора  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) (Дрон-3М, Россия). Рентгенограммы снимали в интервале углов  $2\theta$  от 10° до 61° с шагом 0,1°. Расшифровку полученных рентгенограмм осуществляли с помощью базы данных дифрактограмм ICDD PDF-2.

Керамические композиты  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 65 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  получали из шихт, приготовленных по аналогичной методике смешением компонентов  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  и  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , взятых в необходимых массовых соотношениях, в планетарной мельнице. Затем высушенные шихты подвергали горячему прессованию (35 МПа) при 800 °С в течение 1 ч в таблетки (диаметр 10 мм, толщина 1,5 мм). Высокотемпературную консолидацию композитов осуществляли в атмосфере аргона на установке горячего прессования HP20-3560-20 (Thermal Technology LLC HighTemperature Experts, США) в графитовой пресс-форме с корундовыми вставками, скорость нагрева печи — 10 °С/мин. Полученные керамические композиты обжигали на воздухе при 800 °С на платиновых подложках в течение 5 ч для снятия микронапряжений. Далее поверхность композитов шлифовали до толщин 0,7 – 0,75 мм на металлографическом оборудовании TegraSystem (Struers, Дания), после чего проводили газохроматографические измерения потока кислорода при 600, 650, 700, 750 и 800 °С по методике, описанной в работе [16]. Фазовый состав полученных композитов до и после газохроматографических испытаний при 800 °С осуществляли методом РФА по методике, описанной выше. Микроструктуру керамических композитов после газохроматографических испытаний при 800 °С исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM-7401F (Jeol, Япония), анализируя поверхность шлифов в режиме обратно рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ, а пористость этих образцов — методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 2409–2014.

Образцы для измерения электропроводности (бруски 5 мм × 5 мм × 20 мм) готовили одноосным прессованием (200 МПа) шихт на основе  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ ,

$\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 65 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ . Полученные образцы обжигали на воздухе на платиновых подложках при 800 °С в течение 8 ч. Затем поверхность образцов шлифовали, после чего осуществляли измерения электропроводности по методике, описанной в работе [16]. Электропроводность измеряли в интервале температур 600 – 800 °С при нагреве с шагом 25 – 50 °С и выдержкой в течение 30 мин при каждой температуре до достижения стационарного состояния.

Для сравнения производительностей полученных мембранных материалов на основе керамических композитов  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50, 65 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  с другими мембранными материалами на основе оксида висмута [17, 18] вычисляли величину коэффициента проницаемости кислорода  $K_{\text{O}_2}$  по формуле:

$$K_{\text{O}_2} = \frac{j_{\text{O}_2} L}{\ln \frac{P'_{\text{O}_2}}{P''_{\text{O}_2}}}, \quad (1)$$

где  $j_{\text{O}_2}$  — поток кислорода,  $P'_{\text{O}_2}$  и  $P''_{\text{O}_2}$  — парциальные давления кислорода по обе стороны мембраны ( $P'_{\text{O}_2} \gg P''_{\text{O}_2}$ ),  $L$  — толщина мембраны. Селективность мембраны оценивали по отношению концентраций кислорода к азоту в анализируемой газовой смеси [16].

### Результаты и их обсуждение

Рентгенограммы керамических композитов  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 65 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , охлажденных от 800 °С после проведения газохроматографических испытаний, представлены на рис. 1. Наблюдаются пики, характерные для  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  (JCPDS № 52-0271, пространственная группа  $Pn\bar{3}$ ,  $a = 9,304 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  (JCPDS № 34-0377, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 5,502 \text{ \AA}$ ). Поскольку на рентгенограммах данных композитов не было обнаружено неидентифицированных пиков, можно судить об отсутствии взаимодействия между компонентами и их стабильности. Установлено, что количественный фазовый состав керамических композитов  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 65 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  соответствует заданному в пределах ошибки измерения. Микроструктура материалов мембран после испытаний представлена на рис. 2. Видно, что сформировалась плотная микроструктура, в которой светлая ( $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ ) и темная ( $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ ) структурные составляющие

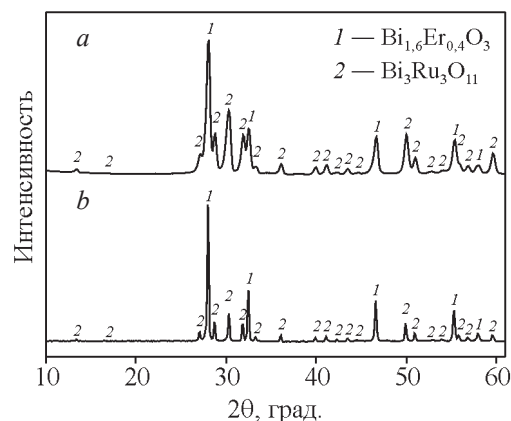


Рис. 1. Рентгенограммы композитов: *a* —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , *b* —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 65 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , охлажденных после газохроматографических испытаний при 800 °С.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of: *a* —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50 wt %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , *b* —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 65 wt %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , composites, cooled after gas chromatographic testing at 800 °С.

однородно распределены в объеме материала, следовательно, можно ожидать, что композиты будут обладать высокой смешанной кислород-ионно-электронной проводимостью и проницаемостью по кислороду.

На рис. 3 показана температурная зависимость электропроводности ( $\sigma$ ) керамических композитов  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 65 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , а также  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  и  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ . Снижение электропроводности композитов с ростом температуры указывает на преимущественно металлический характер проводимости, характерный для  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ . Поскольку  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  является кислород-ионным проводником [14], можно предположить, что композиты  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 65 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  обладают смешанной ионно-электронной проводимостью и проницаемостью по кислороду. На рис. 4 представлена зависимость потока кислорода ( $j_{\text{O}_2}$ ) через композиты  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  толщиной 0,7 мм (*a*) и  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 65 масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  толщиной 0,75 мм (*b*) от разности парциальных давлений кислорода

$\left( \ln \frac{P'_{\text{O}_2}}{P''_{\text{O}_2}} \right)$  при 600, 650, 700, 750 и 800 °С. С увеличением движущей силы  $\left( \ln \frac{P'_{\text{O}_2}}{P''_{\text{O}_2}} \right)$

и повышением температуры поток возрастает, что согласуется с уравнением Вагнера для потока кис-

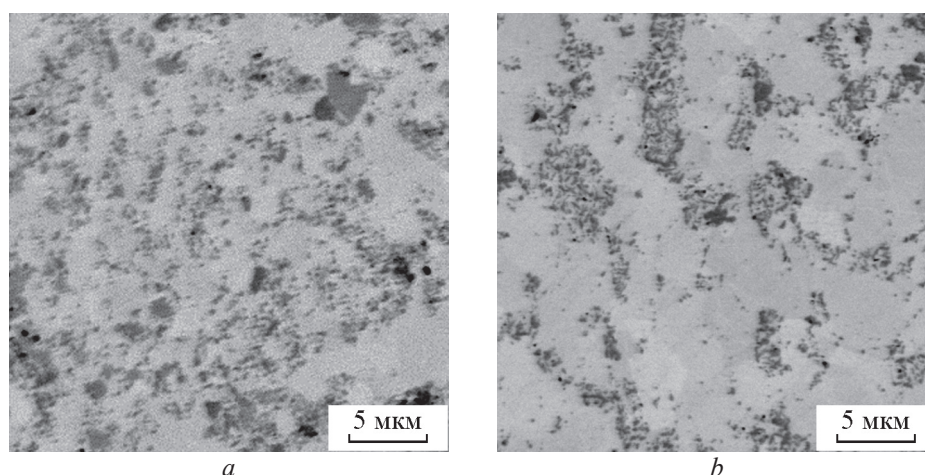


Рис. 2. РЭМ изображения в режиме обратно рассеянных электронов поверхностей шлифов композитов: *a* —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} - 50$  масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , *b* —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} - 65$  масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , охлажденных после газохроматографических испытаний при  $800^\circ\text{C}$ . Темная составляющая —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ , светлая —  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ .

Fig. 2. SEM images in the backscattered electron mode of surfaces for polished sections of: *a* —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} - 50$  wt %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , *b* —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} - 65$  wt %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , composites, cooled after gas chromatographic testing at  $800^\circ\text{C}$ . Dark component is  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ , light component is  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ .

лорода через материалы ИТМ с преобладающей электронной проводимостью ( $\sigma_e \gg \sigma_i$ ):

$$j_{\text{O}_2} = \frac{RT\sigma_i}{16F^2L} \ln \frac{P'_{\text{O}_2}}{P''_{\text{O}_2}}, \quad (2)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура,  $\sigma_e$  и  $\sigma_i$  — электронная и ионная проводимость, соответственно,  $F$  — постоянная Фарадея. Селективность потоков кислорода по отношению

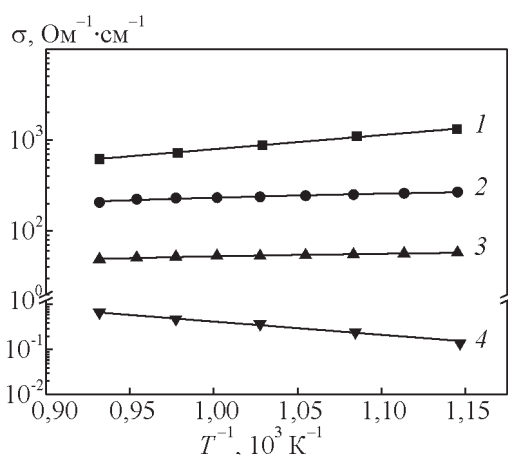


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводностей ( $\sigma$ ): 1 —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ , 2 —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} - 50$  масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , 3 —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} - 65$  масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , 4 —  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ .

Fig. 3. Temperature dependences of electrical conductivity ( $\sigma$ ) for: 1 —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ , 2 —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} - 50$  wt %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , 3 —  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} - 65$  wt %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , 4 —  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ .

к азоту для композитов  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} - 50$  масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} - 65$  масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  составила более 50 при  $800^\circ\text{C}$ . Высокое значение селективности по кислороду обусловлено формированием плотной микроструктуры в композитах с общей пористостью менее 1 %. Незначительное содержание азота в анализируемой газовой смеси объясняется натеканием воздуха через соединения мембраны с измерительной ячейкой. Величина коэффициента проницаемости по кислороду  $K_{\text{O}_2}$  керамических композитов  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} - 50$  масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} - 65$  масс. %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ , вычисленная по формуле (1), составила  $(1,1 - 6,9) \cdot 10^{-9}$  и  $(1,3 - 7) \cdot 10^{-9}$  моль  $\cdot$  см $^{-1} \cdot$  с $^{-1}$  при  $600 - 800^\circ\text{C}$ , соответственно (рис. 5). Различие коэффициентов проницаемости по кислороду для этих композитов при  $600^\circ\text{C}$  обусловлено влиянием диффузии ионов кислорода и разной долей ионопроводящего  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  в их составе. При повышении температуры до  $800^\circ\text{C}$  значительное влияние на массоперенос в композитах оказывают процессы поверхностного обмена кислорода, обеспечиваемого содержанием каталитически активного  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ , поэтому коэффициенты проницаемости по кислороду становятся равными. Для сравнения, на рис. 5 также представлены коэффициенты проницаемости других мембранных материалов на основе оксида висмута, которые сопоставимы с величинами, полученными в данной работе. Эти значения превышают коэффициент проницаемости керамического композита  $\text{NiO} - 54$  масс. %

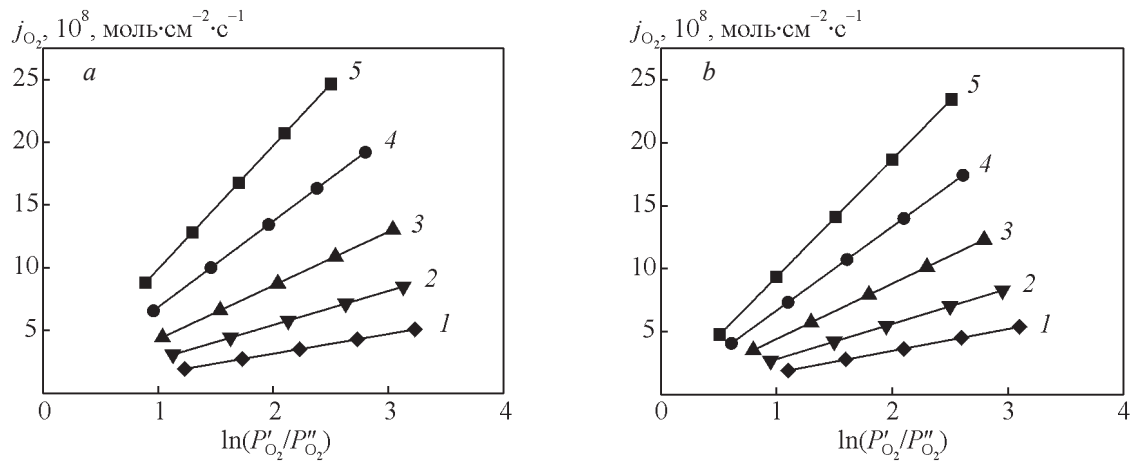


Рис. 4. Зависимость потоков кислорода ( $j_{O_2}$ ) через композиты: *a* —  $Bi_3Ru_3O_{11}$  – 50 масс. %  $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$  толщиной 0,7 мм, *b* —  $Bi_3Ru_3O_{11}$  – 65 масс. %  $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$  толщиной 0,75 мм от разности парциальных давлений кислорода  $\left(\ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}\right)$  при 600 (1), 650 (2), 700 (3), 750 (4) и 800 °С (5).

Fig. 4. Dependences of oxygen fluxes ( $j_{O_2}$ ) through: *a* — 0,7 mm thin  $Bi_3Ru_3O_{11}$  – 50 wt %  $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$ , *b* — 0,75 mm thin  $Bi_3Ru_3O_{11}$  – 65 wt %  $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$ , composites vs oxygen partial pressure differences  $\left(\ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}\right)$  at 600 (1), 650 (2), 700 (3), 750 (4), and at 800 °С (5).

$Bi_2O_3$  [18] за счет большей электронной проводимости, но уступают композиту NiO – 30 масс. % Ag – 40 масс. %  $Bi_2O_3$  [17], который, однако, под-

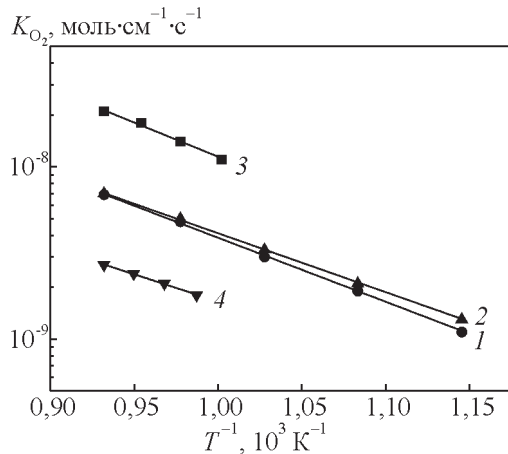


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициентов проницаемости по кислороду ( $K_{O_2}$ ) композитов  $Bi_3Ru_3O_{11}$  – 50 масс.%  $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$  (1) и  $Bi_3Ru_3O_{11}$  – 65 масс.%  $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$  (2) в сравнении с другими мембранными материалами NiO – 30 масс.% Ag – 40 масс.%  $Bi_2O_3$  (3) [17] и NiO – 54 масс.%  $Bi_2O_3$  (4) [18].

Fig. 5. Temperature dependences for oxygen permeability ( $K_{O_2}$ ) of  $Bi_3Ru_3O_{11}$  – 50 wt. %  $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$  (1) and  $Bi_3Ru_3O_{11}$  – 65 wt. %  $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$  (2) composites, comparing to those for some membrane materials of NiO – 30 wt. % Ag – 40 wt. %  $Bi_2O_3$  (3) [17], and of NiO – 54 wt. %  $Bi_2O_3$  (4) [18].

вержен высокотемпературной ползучести из-за наличия жидкой фазы в составе. Таким образом, разработанные керамические композиты  $Bi_3Ru_3O_{11}$  – 50 масс. %  $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$  и  $Bi_3Ru_3O_{11}$  – 65 масс. %  $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$  представляют интерес в качестве материалов ИТМ для выделения кислорода из воздуха. Дальнейшее повышение производительности выделения кислорода данных композитов с 0,34 мл·мин<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup> при 800 °С до необходимой для коммерциализации нормы в 1 мл·мин<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup> [3] может быть достигнуто повышением движущей силы  $\left(\ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}\right)$ , либо уменьшением толщины мембран путем создания асимметричных систем на пористой подложке, что будет предметом дальнейших исследований.

### Выводы

Получены и охарактеризованы керамические композиты  $Bi_3Ru_3O_{11}$  – 50 масс. %  $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$  и  $Bi_3Ru_3O_{11}$  – 65 масс. %  $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$ , в которых достигнут достаточный уровень смешанной ионно-электронной проводимости при 600 – 800 °С, обеспечивающий высокую селективную проницаемость по кислороду и потенциал для дальнейшего применения в качестве среднетемпературных ионно-транспортных мембран.

Повышение производительности выделения чистого кислорода разработанных композиционных мембран возможно за счет увеличения соотношения парциальных давлений кислорода на их противоположных сторонах или путем создания асимметричных систем на пористой подложке.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-00361). Методическая часть (РФА) выполнялась в рамках государственного задания № 075-00947-20-00. Сканирующая электронная микроскопия выполнялась Артемовым В.В. в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035).*

#### Литература/References

- Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. Berlin, Springer, 2017, 367 p.
- Anderson L.L., Armstrong P.A., Broekhuis R.R., Carolan M.F., Chen J., Hutcheon M.D., Lewinsohn C.A., Miller C.F., Repasky J.M., Taylor D.M., Woods C.M. Advances in ion transport membrane technology for oxygen and syngas production. *Solid State Ionics*, 2016, vol. 288, pp. 331 – 337.
- Steele B.C.H. Oxygen ion conductors and their technological applications. *Materials Science and Engineering*, 1992, vol. B13, pp. 79 – 87.
- Zhang C., Sunarso J., Liu S. Designing  $\text{CO}_2$ -resistant oxygen-selective mixed ionic–electronic conducting membranes: guidelines, recent advances, and forward directions. *Chemical Society Reviews*, 2017, vol. 46, pp. 2941 – 3005.
- Liu Y., Zhu X., Yang W. Degradation mechanism analysis of  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes at intermediate-low temperatures. *AIChE Journal*, 2015, vol. 61, pp. 3879 – 3888.
- Yaremchenko A.A., Buysse C., Middelkoop V., Snijkers F., Buekenhoudt A., Frade J.R., Kovalevsky A.V. Impact of sulfur contamination on the oxygen transport mechanism through  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ : Relevant issues in the development of capillary and hollow fibre membrane geometry. *Journal of Membrane Science*, 2013, vol. 428, pp. 123 – 130.
- Li M., Niu H., Druce J., Téllez H., Ishihara T., Kilner J.A., Gasparyan H., Pitcher M.J., Xu W., Shin J.F., Daniels L.M., Jones L.A.H., Dhanak V.R., Hu D., Zanella M., Claridge J.B., Rosseinsky M.J. A  $\text{CO}_2$ -tolerant perovskite oxide with high oxide ion and electronic conductivity. *Advanced Materials*, 2020, vol. 32, no. 1905200 (8 p).
- Partovi K., Liang F., Ravkina O., Caro J. High-flux oxygen transporting membrane  $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ :  $\text{CO}_2$ -stability and microstructure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 10274 – 10282.
- Kovalevsky A.V., Kharton V.V., Tikhonovich V.N., Naumovich E.N., Tonoyan A.A., Reut O.P., Boginsky L.S. Oxygen permeation through  $\text{Sr}(\text{Ln})\text{CoO}_{3-\delta}$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd) ceramic membranes. *Materials Science and Engineering*, 1998, vol. 52, pp. 105 – 116.
- Popov M.P., Starkov I.A., Bychkov S.F., Nemudry A.P. Improvement of  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten. *Journal of Membrane Science*, 2014, vol. 469, pp. 88 – 94.
- Bouwmeester H.J.M., Burggraaf A.J. Dense ceramic membranes for oxygen separation. In: Burggraaf A.J., Cot L. (Eds.) *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*. Amsterdam, Elsevier Science and Technology, 1996, pp. 435 – 528.
- Goodenough J.B. Oxide-ion electrolytes. *Annual Review of Materials Research*, 2003, vol. 33, pp. 91 – 128.
- Levin E.M., Roth E.S. Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. Pure  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, 1964, vol. 68A, pp. 189 – 195.
- Shuk P., Wiemhöfer H.-D., Guth U., Göpel W., Greenblatt M. Oxide ion conducting solid electrolytes based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . *Solid State Ionics*, 1996, vol. 89, pp. 179 – 196.
- Ryll T., Brunner A., Ellenbroek S., Bieberle-Hutter A., Rupp J.L.M., Gauckler L.J. Electrical conductivity and crystallization of amorphous bismuth ruthenate thin films deposited by spray pyrolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, vol. 12, pp. 13933 – 13942.
- Fedorov S.V., Belousov V.V., Vorobiev A.V. Transport properties of  $\text{BiVO}_4$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  liquid-channel grain-boundary structures. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, vol. 155, pp. F241 – F244.
- Кульбакин И.В., Федоров С.В. Перспективный мембранный материал  $\text{NiO}$  – 30 масс. %  $\text{Ag}$  – 40 масс. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  для выделения кислорода из воздуха. *Перспективные материалы*, 2018, № 3, с. 12 – 18.
- Kulbakin I.V., Fedorov S.V. Promising  $\text{NiO}$ -30 wt %  $\text{Ag}$  – 40 wt %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  membrane material for separation of oxygen from air. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2018, vol. 9, pp. 868 – 872.
- Belousov V.V., Schelkunov V.A., Fedorov S.V., Kulbakin I.V., Vorobiev A.V. Oxygen-permeable  $\text{NiO}/54$  wt%  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  composite membrane. *Ionics*, 2012, v. 18. pp. 787 – 790.

*Статья поступила в редакцию — 11.12.2020 г.  
после доработки — 28.12.2020 г.  
принята к публикации — 29.12.2020 г.*

**Дергачева Полина Евгеньевна** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), аспирант, инженер-исследователь, специалист в области неорганического мембранного материаловедения. E-mail: polinadergacheva@mail.ru.

**Кульбакин Игорь Валерьевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области химии новых функциональных керамических и композиционных материалов, неорганического мембранного материаловедения. E-mail: ivkulbakin@mail.ru.

**Федоров Сергей Васильевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области химии твердого тела и неорганического мембранного материаловедения. E-mail: fedserv@rambler.ru.

**Лысенков Антон Сергеевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области технологии керамических и композиционных материалов функционального и конструкционного назначения. E-mail: toxa55@bk.ru.

**Артемов Владимир Викторович** — Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН (119333, Москва, Ленинский проспект, 59), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области электронной микроскопии. E-mail: artemov@ns.crys.ras.ru.

---

## Ceramic composite membranes based on $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ – $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ for obtaining of oxygen

P. E. Dergacheva, I. V. Kulbakin, S. V. Fedorov, A. S. Lysenkov, V. V. Artemov

Using hot uniaxial pressing in an argon atmosphere with a stress of 35 MPa and with a holding at 800 °C for 1 hour, ceramic composites of  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50, 65 wt %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  were obtained. It was found that phase composition of the composites does not change during gas chromatographic testing at 800 °C and well corresponds to the specified one. Microstructure of the obtained composites was tested and the formation of dense composites with a total porosity of less than 1% and with a uniform distribution of the  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  and  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  components in bulk of material was demonstrated. Transport properties (total conductivity, oxygen fluxes and selectivity of separating oxygen over nitrogen) of the obtained composites at 600 – 800 °C had been investigated. Thus, at 800 °C the electrical conductivity of  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  – 50, 65 wt %  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  was about 200 and 50  $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectively, while the metallic nature of their temperature dependence of conductivity is correlated to that for the  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ . The value of oxygen permeability for the obtained ceramic composites of about  $7\cdot 10^{-9}$   $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  at 800 °C, which is compared to other membrane materials based on bismuth oxide, demonstrated the potential of their further use in the tasks for obtaining of pure oxygen from air.

**Keywords:** composite, mixed ionic and electronic conductivity, hot pressing, membrane, oxygen.

---

**Dergacheva Polina** — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (Moscow, 119334, Leninskii pr., 49), graduate student, research engineer, specialist in inorganic membrane materials science. E-mail: polinadergacheva@mail.ru.

**Kulbakin Igor** — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (Moscow, 119334, Leninskii pr., 49), PhD, senior researcher, specialist in chemistry of new functional ceramic and composite materials, and in inorganic membrane materials science. E-mail: ivkulbakin@mail.ru.

**Fedorov Sergey** — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (Moscow, 119334, Leninskii pr., 49), PhD, leading researcher, specialist in solid state chemistry, and in inorganic membrane materials science. E-mail: fedserv@rambler.ru.

**Lysenkov Anton** — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (Moscow, 119334, Leninskii pr., 49), PhD, senior researcher, specialist in technology of ceramic and composite materials for functional and structural applications. E-mail: toxa55@bk.ru.

**Artemov Vladimir** — Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” (Moscow, 119333, Leninskii pr., 59), PhD, senior researcher, specialist in electron microscopy. E-mail: artemov@ns.crys.ras.ru.