

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 183–188

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 183–188

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-183-188>, EDN: HXFLLO

Научная статья

УДК 54.053

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА МИКРОСТРУКТУРУ

О. В. Черендина[✉], Е. Д. Лаптев, Е. В. Шубникова, Е. С. Тропин,
О. А. Брагина, А. П. Немудрый

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

Черендина Ольга Владимировна, младший научный сотрудник, cherendina@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0009-0007-9617-0168>

Лаптев Евгений Дмитриевич, лаборант-исследователь, kmree@mail.ru

Шубникова Елена Викторовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, shubnikova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8595-7121>

Тропин Евгений Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, tropin@solid.nsc.ru

Брагина Ольга Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, bragina@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2356-5808>

Немудрый Александр Петрович, доктор химических наук, директор, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Аннотация. Микротрубчатые мембраны состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ были получены методами фазовой инверсии и погружения в суспензию с последующим спеканием на воздухе. Аттестация полученных микротрубчатых мембран осуществлялась методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, а также методом сканирующей электронной микроскопии. Проведен подбор оптимальной температуры спекания, которая определялась целевым применением микротрубчатых мембран и соответствующими требованиями к их микроструктуре. Сравнительный анализ осуществлялся по следующим параметрам: внутренний и внешний диаметр, усадка, размеры газоплотного и пористого слоев.

Ключевые слова: оксиды со смешанной кислород-электронной проводимостью, микротрубчатые мембраны, метод фазовой инверсии, метод погружения в суспензию, каталитический мембранный реактор

Благодарности. Исследование микротрубчатых мембран, приготовленных методом фазовой инверсии, выполнено в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН № 1024100800056-9. Исследование микротрубчатых мембран, полученных методом погружения, выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-30051-П.

Для цитирования: Черендина О. В., Лаптев Е. Д., Шубникова Е. В., Тропин Е. С., Брагина О. А., Немудрый А. П. Влияние способа получения $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ микротрубчатых мембран на микроструктуру // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 183–188. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-183-188>, EDN: HXFLLO

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Influence of fabrication method on the microstructure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ microtubular membranes

O. V. Cherendina[✉], E. D. Laptev, E. V. Shubnikova, E. S. Tropin,
O. A. Bragina, A. P. Nemudry

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences
18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

Olga V. Cherendina, cherendina@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0009-0007-9617-0168>

Evgeniy D. Laptev, kmree@mail.ru

Elena V. Shubnikova, shubnikova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8595-7121>

Evgeniy S. Tropin, tropin@solid.nsc.ru

Olga A. Bragina, bragina@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2356-5808>

Alexander P. Nemudry, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Abstract. Microtubular membranes with the composition of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ were fabricated using phase inversion and dip-coating methods, followed by sintering in air. The obtained microtubular membranes were characterized by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The optimal sintering temperature was selected taking into account the target application of the microtubular membranes and the corresponding microstructural requirements. The comparative analysis was performed based on the following parameters: inner and outer diameter, shrinkage, and the dimensions of the gas-tight and porous layers.

Keywords: mixed ionic-electronic conducting oxides, microtubular membranes, phase inversion method, dip-coating method, catalytic membrane reactor

Acknowledgments. Investigation of microtubular membranes prepared using the phase inversion technique was carried out in frames of the State assignment to ISSCM SB RAS No. 1024100800056-9. Investigation of microtubular membranes prepared by dip coating route was supported by the Russian Science Foundation, project No. 21-79-30051-P.

For citation: Cherendina O. V., Laptev E. D., Shubnikova E. V., Tropin E. S., Bragina O. A., Nemudry A. P. Influence of fabrication method on the microstructure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ microtubular membranes. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 183–188 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-183-188>, EDN: HXFLLO

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Каталитические мембранные реакторы (КМР) представляют собой передовую технологию, интегрирующую процессы мембранного разделения и гетерогенного катализа, что позволяет значительно улучшить эффективность химических реакций, снизить энергозатраты и минимизировать образование побочных продуктов [1]. Современные исследования в области КМР акцентируют внимание на использовании материалов с смешанной ионно-электронной проводимостью, таких как оксиды на основе ферритов, которые способны селективно транспортировать кислород в реакционные зоны [2]. Тем не менее мембраны на основе данных соединений обладают достаточно низкой механической и химической стабильностью при долговременных испытаниях в условиях работы КМР [3]. Увеличение химической стабильности мембранных материалов путем модификации состава оксида, как правило, приводит к снижению кислородных потоков. Одним из перспективных подходов к решению данной

проблемы является создание микротрубчатых мембран с уникальной микроструктурой, состоящей из пористых слоев и тонкого газоплотного слоя, который обеспечивает селективный транспорт кислорода.

Для разработки эффективных микротрубчатых мембран особое значение имеет оптимизация их микроструктуры, которая играет ключевую роль в определении их транспортных и механических свойств. Размер зерен, пористость, толщина газоплотного слоя оказывают существенное влияние на эффективность кислородного транспорта и устойчивость мембран в экспериментальных условиях. Для повышения функциональных характеристик микротрубчатых мембран необходима оптимизация методов их изготовления, обеспечивающая контроль над их микроструктурой.

Целью работы является исследование влияния способа получения микротрубчатых мембран на основе оксида состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSBFCN) на микроструктуру получаемых мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перовскитоподобный оксид на основе $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSBFCN) был синтезирован стандартным твердофазным методом путем смешения оксидов и карбонатов [4]. Исследования фазового состава и кристаллической структуры рассматриваемого оксида проводили с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Уточнение структуры оксида методом Ритвельда осуществлялось с помощью программы Toras 4.2 (Bruker, Германия) с использованием базы данных ICDD PDF-4 (2011).

Пасты для получения микротрубчатых мембран были изготовлены в диссольтере DISPERMAT LC-55 путем смешения порошка в качестве твердой фазы, полисульфона в качестве полимера и 1-метил-2-пирролидона в качестве растворителя в соотношении 8:3:1 соответственно. Перемешивание проводилось в течение часа с чередованием скорости вращения фрезы 800/2000 об./мин с последующей дегазацией пасты в условиях вакуума.

МТ мембраны были получены двумя методами: методом фазовой инверсии с помощью экструзии полученной пасты в жидкую среду, где в качестве коагулянта использовалась дистиллированная вода (подробное описание метода представлено в работе [5]). Второй способ формирования МТ мембран основывался на методе погружения в суспензию, широко используемом для создания равномерных слоев на подложках. В рамках данного подхода с помощью изготовленной в лаборатории автоматизированной установки паста равномерно наносилась на поверхность стержня со скоростью погружения и вытягивания 500 мм/мин. Затем стержень с нанесенной пастой погружался в растворитель (дистиллированная вода). Спекание МТ мембран осуществлялось со скоростью нагрева $100^\circ\text{C}/\text{ч}$ и охлаждения $180^\circ\text{C}/\text{ч}$ при температурах $T = 1350^\circ\text{C}$ и $T = 1370^\circ\text{C}$ для мембран,

полученных методом погружения и фазовой инверсией соответственно. Для полного выгорания органических компонентов было использовано два температурных интервала: выдержка в течение часа при $T = 400^\circ\text{C}$ и $T = 485^\circ\text{C}$. Анализ микроструктуры и морфологии МТ мембран проводили с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi TM-1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена рентгенограмма для оксида состава LSBFCN, полученного после спекания образца при 1350°C , а также соответствующий результат уточнения структуры методом Ритвельда. Согласно приведенным на рис. 1 данным можно сказать, что синтез твердофазным методом приводит к образованию перовскитоподобного оксида LSBFCN со структурой $R\bar{3}c$ (№ PDF 49-285) с параметрами ромбоэдрической элементарной ячейки $a = b = 5.5061 \text{ \AA}$, $c = 13.4387 \text{ \AA}$. Дополнительных рефлексов, принадлежащих примесным фазам, обнаружено не было.

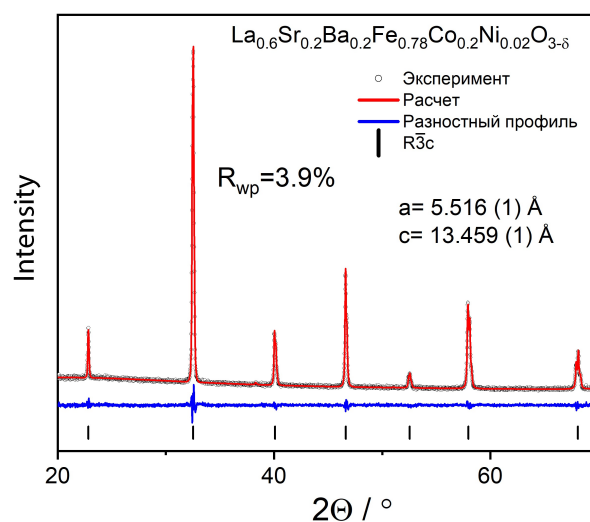


Рис. 1. Рентгенограмма, описанная методом Ритвельда для оксида состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (цвет онлайн)

Fig. 1. The Rietveld-refined X-ray diffraction pattern for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ oxide (color online)

Согласно литературным данным [6], применение метода фазовой инверсии для изготовления МТ мембран приводит к формированию характерной асимметричной микроструктуры, представленной пористыми каналами, а также газоплотным слоем между ними. Процесс изготовления МТ мембран на основе перовскитов методом погружения крайне мало изучен, а большая часть литературных данных по данному методу посвящена нанесению слоев на различные подложки [7, 8]. Данные СЭМ МТ мембран, полученных методом фазовой инверсии и погружения, приведены в таблице. Температура спекания мембран подбиралась таким образом, чтобы одновременно обеспечить формирование газоплотного слоя, необходимого для селективного транспорта кислорода, при сохранении сформировавшихся во время изготовления мембран пористых слоев.

В ходе исследования была выбрана оптимальная температура спекания МТ мембран – 1370°C для метода фазовой инверсии и 1350°C для метода погружения. Именно в этих условиях достигается образование тонкого газоплотного слоя с сохранением пористости [9, 10].

С помощью СЭМ были получены изображения, позволяющие измерить внутренние и наружные диаметры мембран, а также толщину газоплотного и пористого слоев. Измеренные параметры мембран, включая диаметр внутренней полости ($d_{\text{вн}}$), на-

ружный диаметр ($d_{\text{нар}}$), толщину газоплотного ($d_{\text{газ.сл}}$) и пористого слоев ($d_{\text{пор.сл}}$), представлены в таблице.

На основе полученных данных о внутреннем и наружном диаметре МТ мембран был рассчитан параметр усадки для каждого из методов:

$$Y = \left(1 - \frac{d_{\text{нар}}(\text{после спекания})}{d_{\text{нар}}(\text{до спекания})} \right) \cdot 100\%.$$

Стоит отметить, что, несмотря на различную геометрию (рис. 2) МТ мембран, усадка у двух типов мембран практически одинакова и составляет 27(3)% для метода погружения и 31(2)% для метода фазовой инверсии. Это свидетельствует о том, что основное влияние на процесс оказывают параметры изготовления пасты, а именно соотношение порошка, полимера и растворителя. Однако микроструктурные различия у МТ мембран, полученных различными методами, существенны: микроструктура МТ мембран, сформированных методом фазовой инверсии, представлена пористыми слоями толщиной ~ 0.164 мм с внешней и внутренней сторон и тонким газоплотным слоем (~ 0.063 мм) в центре. В то же время мембраны, сформированные методом погружения, обладают пористым слоем с внешней стороны и газоплотным с внутренней, толщина которых превышает аналогичные показатели у первых в ~ 2 – 2.5 раза.

Сравнение параметров МТ мембран до и после спекания
Comparison of the parameters of MT membranes before and after sintering

Измеренные диаметры	МТ мембрана до спекания ¹	МТ мембрана после спекания ¹ при $T = 1370^\circ\text{C}$	МТ мембрана до спекания ²	МТ мембрана после спекания ² при $T = 1350^\circ\text{C}$
$d_{\text{нар}}$, мм	3.06 ± 0.08	2.21 ± 0.08	3.50 ± 0.08	2.42 ± 0.08
$d_{\text{вн}}$, мм	2.01 ± 0.07	1.42 ± 0.07	1.92 ± 0.08	1.31 ± 0.08
$d_{\text{газ.сл}}$, мм	0.08 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.21 ± 0.05	0.17 ± 0.05
$d_{\text{пор.сл}}$, мм	0.19 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.56 ± 0.03	0.30 ± 0.03

Примечание. ¹Метод фазовой инверсии, ²метод погружения.

Note. ¹The phase inversion method, ²The dip-coating method.

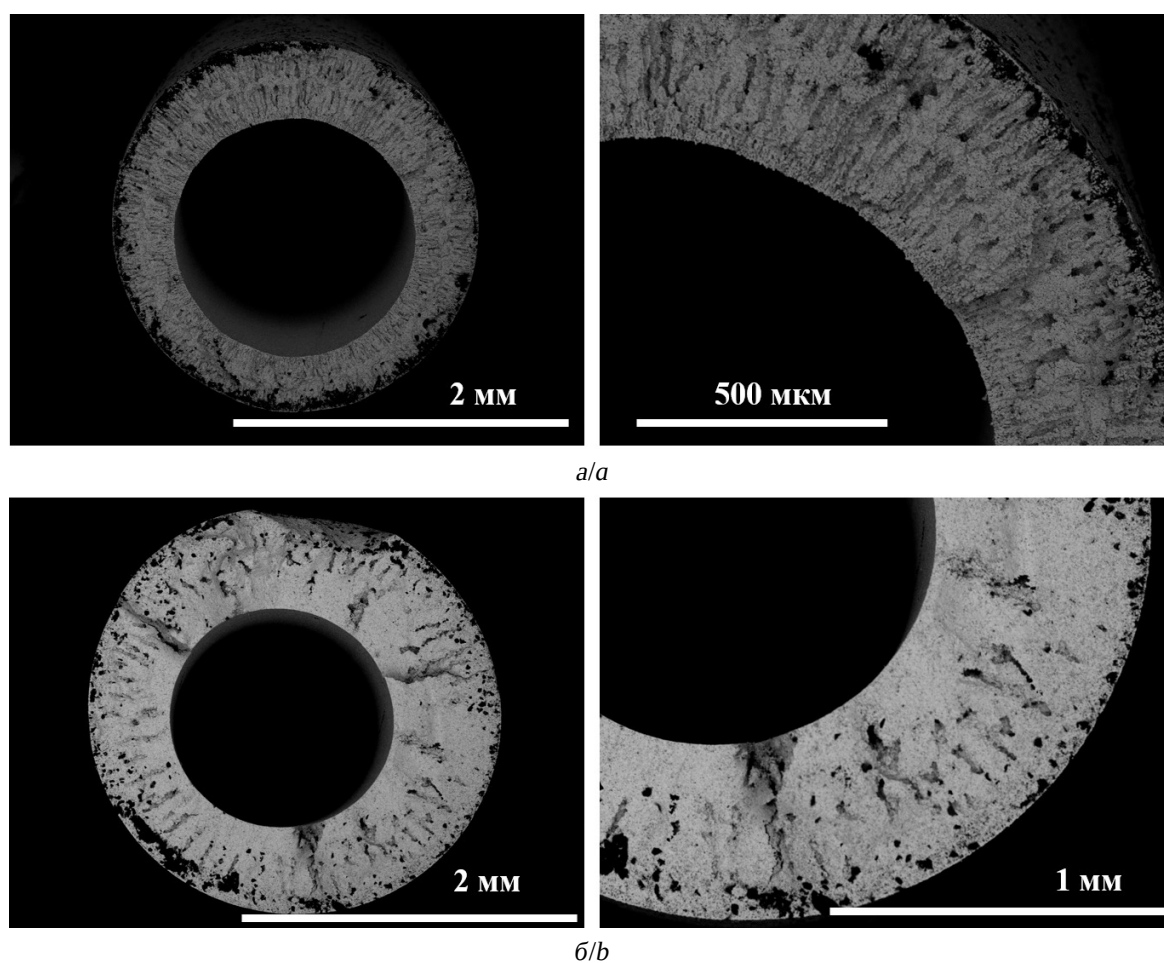


Рис. 2. Микрофотографии МТ мембран (поперечный срез), полученных методом фазовой инверсии (а), методом погружения (б)

Fig. 2. Cross-sectional micrographs of the MT membranes fabricated via the phase inversion method (a) and the dip-coating method (b)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, используя разные методы изготовления (фазовая инверсия, метод погружения) и варьируя температуру

спекания, можно управлять микроструктурой полученных МТ мембран, а именно расположением и толщиной пористых и газоплотного слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei Y., Yang W., Caro J., Wang H. Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors // Chem. Eng. J. 2013. Vol. 220. P. 185–203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.048>
2. Tan X., Shi L., Hao G., Meng B., Liu S. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\alpha}$ perovskite hollow fiber membranes for oxygen permeation and methane conversion // Sep. Purif. Technol. 2012. Vol. 96. P. 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.05.012>
3. Cherendina O. V., Shubnikova E. V., Khokhlova M. O., Bragina O. A., Nemudry A. P.

- Dual-phase $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ hollow fiber membranes for oxygen separation // J. Alloys Compd. 2024. Vol. 972. Art. 172838. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172838>
4. Shubnikova E. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials // J. Ind. Eng. Chem. 2018. Vol. 59. P. 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.025>
5. Нифталиева Н. В., Шубникова Е. В., Немудрый А. П. Влияние технологических параметров метода фазовой инверсии на морфологию микротрубок

чатых мембран // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26, № 5. С. 551–556.

6. Bragina O. A., Nemudry A. P. Cobalt-free $\text{SrFe}_{1-x}\text{MoxO}_{3-\delta}$ perovskite hollow fiber membranes for oxygen separation // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. Vol. 43, № 8. P. 3421–3426. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.021>

7. Hashim S. M., Mohamed A. R., Bhatia S. Preparation and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ thin-film membrane on porous support by dip-coating method // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. Vol. 59, № 3. P. 505–512. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2520-x>

8. Meng X., Ding W., Jin R., Wang H., Gai Y., Ji F., Ge Y., Xie D. Two-step fabrication of $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ asymmetric oxygen permeable

membrane by dip coating // J. Membr. Sci. 2014. Vol. 450. P. 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.009>

9. Tan X., Liu Y., Li K. Preparation of LSCF ceramic hollow-fiber membranes for oxygen production by a phase-inversion/sintering technique // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44, № 1. P. 61–66. <https://doi.org/10.1021/ie049891l>

10. Wang Z., Yang N., Meng B., Tan X., Li K. Preparation and oxygen permeation properties of highly asymmetric $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ perovskite hollow-fiber membranes // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. Vol. 48, № 1. P. 510–516. <https://doi.org/10.1021/ie800861q>

REFERENCES

1. Wei Y., Yang W., Caro J., Wang H. Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors. *Chem. Eng. J.*, 2013, vol. 220, pp. 185–203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.048>

2. Tan X., Shi L., Hao G., Meng B., Liu S. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\alpha}$ perovskite hollow fiber membranes for oxygen permeation and methane conversion. *Sep. Purif. Technol.*, 2012, vol. 96, pp. 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.05.012>

3. Cherendina O. V., Shubnikova E. V., Khokhlova M. O., Bragina O. A., Nemudry A. P. Dual-phase $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ hollow fiber membranes for oxygen separation. *J. Alloys Compd.*, 2024, vol. 972, art. 172838. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172838>

4. Shubnikova E. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2018, vol. 59, pp. 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.025>

5. Niftalieva N. V., Shubnikova E. V., Nemudry A. P. Effect of the technological parameters of phase inversion method on the morphology of microtubular membranes. *Chemistry for Sustainable Development*, 2018, vol. 26, no. 5, pp. 551–556.

6. Bragina O. A., Nemudry A. P. Cobalt-free $\text{SrFe}_{1-x}\text{MoxO}_{3-\delta}$ perovskite hollow fiber membranes

for oxygen separation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2023, vol. 43, no. 8, pp. 3421–3426. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.021>

7. Hashim S. M., Mohamed A. R., Bhatia S. Preparation and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ thin-film membrane on porous support by dip-coating method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2011, vol. 59, no. 3, pp. 505–512. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2520-x>

8. Meng X., Ding W., Jin R., Wang H., Gai Y., Ji F., Ge Y., Xie D. Two-step fabrication of $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ asymmetric oxygen permeable membrane by dip coating. *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 450, pp. 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.023>

9. Tan X., Liu Y., Li K. Preparation of LSCF ceramic hollow-fiber membranes for oxygen production by a phase-inversion / sintering technique. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, vol. 44, no. 1, pp. 61–66. <https://doi.org/10.1021/ie049891l>

10. Wang Z., Yang N., Meng B., Tan X., Li K. Preparation and oxygen permeation properties of highly asymmetric $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ perovskite hollow-fiber membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, vol. 48, no. 1, pp. 510–516. <https://doi.org/10.1021/ie800861q>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 07.11.2025; принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025
The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 07.11.2025; accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025