

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ СЕЛЕКТИВНОГО СЛОЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МОЛИБДЕН–КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН

В.С. Бобров, О.Е. Гадалова, Н.В. Жалыбина, В.В. Скудин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

В настоящей работе представлен анализ структуры молибденового слоя, осажденного из паров гексакарбонила молибдена градиентным CVD-методом на керамические подложки. Установлено, что применение CVD-реактора, обеспечивающего градиент температур от подложки к его стенкам, позволяет формировать довольно плотные поверхностные структуры при значительно меньшем времени осаждения и более низких температурах осаждения, чем при осуществлении изотермического режима CVD-метода. Даже при наличии больших каверн на подложке происходит их заполнение либо пленочными образованиями, либо сфероидами или глобулами, образованными из них.

Ключевые слова: композиционные неорганические мембраны, химическое осаждение из газовой фазы, Mo.

The analysis of molybdenum layer structure, obtained by hexacarbonyl molybdenum deposition on the ceramic supports using CVD gradient method is shown in the present work. It is established that gradient CVD method used for Mo deposition provides formation of quite dense surface structures under less time and temperatures of deposition than used thereof for isothermal CVD conditions. Even large size caverns on the ceramic support surface are filled up with either film formations or spheroids or globules.

Keywords: composite inorganic membranes, CVD method, Mo.

Введение

Композиционные анизотропные керамические мембраны с селективным слоем на основе молибдена относятся к новому поколению мембран, которые обладают термической, механической, а также химической стойкостью ко многим компонентам; могут с успехом применяться для разделения как жидких, так и газовых смесей, и одновременно ускорять химические процессы, протекающие на них, выступая в роли мембранных катализаторов. Последнее достоинство делает такие мембраны привлекательными и перспективными для применения в различных каталитических процессах, осуществляемых в промышленности в мембранно-каталитических реакторах.

Изучению кристаллической структуры молибденового слоя, получаемого с применением CVD-технологии (Chemical Vapor Deposition – метод осаждения из газовой фазы), его формированию и морфологии поверхности и среза на непористых подложках были посвящены работы [1, 2]. Было показано, что отложения молиб-

дена формируются в виде метастабильной кубической гранцентрированной фазы, т. е. твердого раствора внедрения. В работе [2] были получены отложения молибдена на непористой поверхности в виде сфероидов, причем их размер уменьшался с ростом температуры подложки и снижением температуры возгонки исходного гексакарбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$. В некоторых зарубежных работах, например, [3], также приводятся примеры получения катализаторов на основе карбида молибдена и осуществления процесса дегидрирования пропана на них.

Ряд работ [4–6] был посвящен получению селективных слоев на основе молибдена с применением CVD-метода на пористые керамические подложки. В результате выяснилось, что молибден образует на внешней поверхности керамической подложки несколько типов отложений от отдельных сфероидов до сплошных пленочных образований или «аморфных» пятен в зависимости от различных условий осаждения. Это говорит о том, что использование CVD-технологии дает возможность регулирования поровых характеристик мембран, вплоть до образования непористых селективных слоев.

Экспериментальная часть

Осаждение молибдена на керамические подложки проводили при атмосферном давлении из паров $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в потоке газа носителя N_2 марки А (высокой чистоты, содержание кислорода не более 0,001 об. %).

В качестве подложки для осаждения молибдена использовались корундовые трубки со следующими характеристиками: наружный диаметр 7,4–7,8 мм; толщина стенки 1–1,2 мм; длина 80–100 мм; удельная поверхность 0,1 м²/г; открытая пористость 40%; преобладающий радиус пор 0,3 мкм.

Открытую пористость определяли гидростатическим методом [7], преобладающий радиус пор – по методу «точки пузырька» [8].

Контакт паров гексакарбонила молибдена осуществлялся только с внешней поверхностью трубчатой подложки.

Структура внешней поверхности и поперечного сечения полученных образцов была исследована на сканирующем электронном микроскопе «НИТАСНІ S-570».

Температура подложки варьировалась от 200 до 375°C. Температура испарения $\text{Mo}(\text{CO})_6$ поддерживалась равной 80°C. Время осаждения изменяли в диапазоне от 1 до 8 часов. Осаждение проводилось в непрерывном режиме.

Обсуждение результатов

Как было показано нами ранее [4, 5], температура осаждения Мо, ее изменение в ходе процесса и его продолжительность позволяют кон-

тролируемым образом формировать слой на поверхности пористой подложки.

Применение реактора, обеспечивающего градиент температур от подложки к его стенкам, заметно ускорило накопление Мо на пористой подложке и вызвало необходимость исследования влияния температуры подложки и продолжительности осаждения на морфологию образующегося Мо-слоя.

1. Влияние температуры подложки на морфологию молибденового слоя

На рис. 1а–1г представлены SEM-снимки поверхности мембран при разных температурах и времени осаждения 1 час. Видно, что существенных изменений в морфологии Мо-осадка по сравнению с предыдущими работами [4, 5] не наблюдается. Однако с уверенностью можно сказать, что применение температурно-градиентного способа осаждения молибдена позволило уже начиная, по крайней мере, с температуры подложки 250°C (рис. 1г) получать Мо-керамические мембраны со значительно меньшей степенью проникновения молибдена вглубь подложки по сравнению с изотермическим режимом [5], где в интервале температур 210–300°C осаждение происходило внутри пор керамической подложки.

На рис. 1а довольно четко видны нитевидные кристаллы около каверны на поверхности подложки и пленочные образования, обволакивающие частицы корунда. При увеличении температуры до 300–375°C нитевидные кристаллы («усы» или «вискеры») образуются в значительно меньшем количестве и превалируют сфероидные образования и аморфные пятна. При ана-

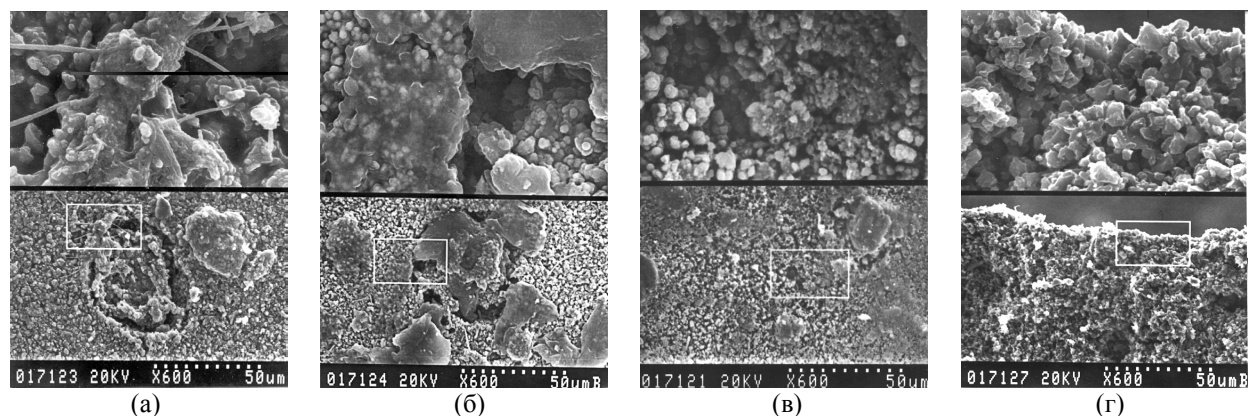


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия молибден-керамических мембран (SEM), время осаждения 1 ч, T возгонки $\text{Mo}(\text{CO})_6 = 80^\circ\text{C}$: а – внешняя поверхность, T осаждения = 200°C; б – внешняя поверхность, T осаждения = 225°C; в – внешняя поверхность, T осаждения = 375°C; г – поперечное сечение, T осаждения = 250°C

лизе отложений молибдена в кавернах, а, следовательно, и дефектности мембран, видно, что во всем температурном диапазоне они заполнены плотным слоем сфероидов с размерами от 0,3 до 2 мкм, местами покрытых аморфными пятнами (при температурах подложки более 250°C) либо тонкой аморфной пленкой (при температуре подложки до 250°C). Следует отметить, что поверхность мембраны закрыта довольно плотным молибденовым слоем уже при 1-часовом нанесении. В работе [5] аналогичный эффект наблюдается только либо при значительно большем времени осаждения гексакарбонила, либо при использовании двухступенчатого температурного режима.

2. Влияние времени осаждения на морфологию молибденового слоя

По данным [4] наибольшая скорость накопления молибдена наблюдается при температуре подложки 250°C, которая и была выбрана для осаждения с разными периодами времени. На рис. 2а–2г довольно четко видно изменение в структуре поверхностного слоя. С увеличением времени осаждения отдельные сфероиды начинают объединяться в полусферические глобулы, которые в свою очередь также растут от 3–4 мкм при 2-часовом осаждении до 15 мкм при увеличении времени осаждения до 8 часов.

В работе [5] никаких значительных изменений в структуре поверхности молибденового слоя не отмечалось даже при 12-ти часовом осаждении. Подобные плотные структуры при анализе литературных источников нами не обнаружены. При 2- и 4-часовом осаждении происходит рост нитевидных кристаллов вблизи каверн (см. рис. 2а и 2б). Иная картина наблюда-

ется на рис. 2в и 2г, где «вискеро» ни на поверхности, ни вблизи каверн практически не наблюдалось. Также оказалось, что при увеличении продолжения времени осаждения пропадают «аморфные пятна», обнаруженные ранее на поверхности при 1-часовом осаждении. Каверны подложек полностью покрыты плотным монолитом из полусферических глобул. На рис. 2г при большем увеличении виден один из участков такого плотного отложения. Отчетливо просматривается аморфная пленка на поверхности сфероидов. Таким образом, понятно, что при образовании крупных конгломератов сфероиды (по крайней мере, на поверхности) не сливаются друг с другом, а разрознены и как бы скреплены поверхностной пленкой, в которой, как видно из рис. 2г, встречаются разрывы с размером до 300 нм.

Средняя толщина молибденового слоя возрастала от 2,5 мкм (при 2-часовом осаждении) до 4,5–5 мкм (при 8-ми часовом осаждении). На рис. 3б показано поперечное сечение мембраны при 4-часовом осаждении. Интересно, что по своей структуре он представляет собой аморфную пленку, а не сфероиды, как этого следовало бы ожидать, основываясь на снимках с изображением внешней поверхности селективного слоя. Слой молибдена формируется на внешней поверхности керамической подложки. Видно, что при этом также заполняется межчастичное пространство, а частицы корунда, находящиеся ниже молибденового слоя, «окутаны» аморфной пленкой.

Из таблицы видно, что объемная пористость Мо-керамических мембран меняется незначительно (в пределах ошибки измерения от-

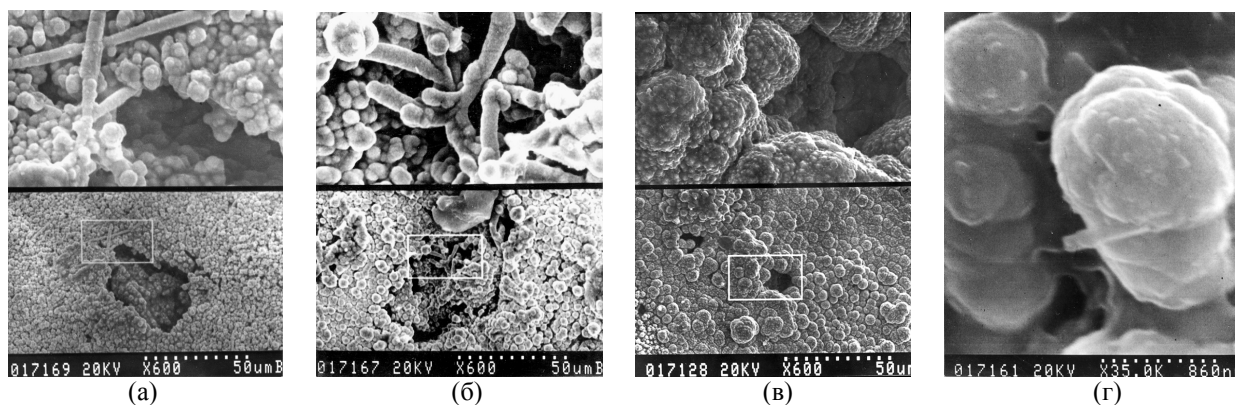


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия поверхности Мо-керамических мембран, T осаждения = 250°C, T возгонки $\text{Mo}(\text{CO})_6 = 80^\circ\text{C}$, в зависимости от времени осаждения Мо (τ): а – поверхность, $\tau = 2$ ч; б – поверхность, $\tau = 4$ ч; в – поверхность, $\tau = 6$ ч; г – поверхность, $\tau = 6$ ч

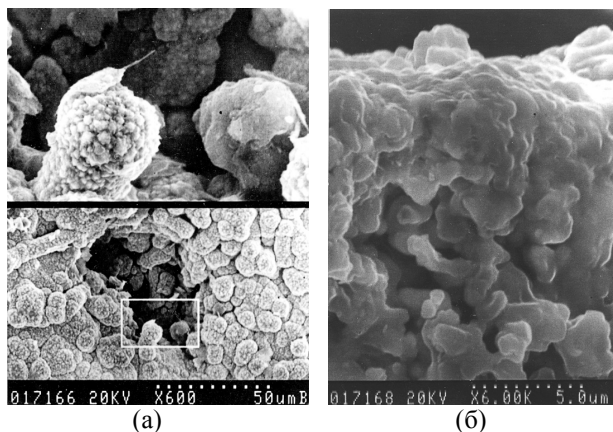


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия поверхности и поперечного сечения Мо-керамических мембран, T осаждения = 250°C, T возгонки $Mo(CO)_6$ = 80°C: а – поверхность, время осаждения τ = 8 ч; б – поперечное сечение, время осаждения τ = 4 ч

крытой пористости по ГОСТ 2409-80), тогда как привес молибдена увеличивается более чем в 4 раза при увеличении времени осаждения молибдена с 1 до 8 часов. Следовательно можно сказать, что молибден отлагается, в основном, на поверхности подложки, что подтверждает предположения, сделанные выше.

Заключение

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. При увеличении температуры подложки от 200 до 300°C на ее поверхности вначале образуются, в основном, пленочные отложения с небольшими включениями сфероидов и нитевидными кристаллами в кавернах подложки. Далее, при увеличении температуры до 300–375°C нитевидные кристаллы образуются в значительно меньшем количестве и превалируют сфероидные образования и аморфные пятна. При увеличении времени осаждения молибдена с 1 до 8 часов на поверхности преимущественно образуются сфероиды, которые при 6–8-ми часовом осаждении начинают объединяться в глобу-

Изменения открытой пористости Мо-керамических мембран в зависимости от времени осаждения молибдена

τ , ч	1	2	4	6	8
P_v , %	42,38	41,87	40,67	40,63	40,52
Привес Mo , $\times 10^{-6}$ кг	49	58	86	126	172

лы с размерами до 15 мкм, покрытые тонкой пленкой, при этом нитевидных кристаллов и аморфных пятен практически не наблюдается на поверхности подложки, которая становится однородной.

2. Даже при наличии больших каверн (порядка 50 мкм и более) происходит их заполнение либо пленочными образованиями, либо сфероидами или глобулами, образованными из них.

3. Применение градиентного CVD-метода осаждения молибдена позволяет формировать довольно плотные поверхностные структуры при значительно меньшем времени осаждения и более низких температурах осаждения, чем при осуществлении изотермического режима CVD-метода.

Авторы выражают благодарность специалисту по электронной микроскопии НПО «Пластик» О.С. Иванову за помощь в подготовке данных по электронной микроскопии.

Литература

- Семилетов С.А., Имамов Р.М., Завьялова А.А., Качурина Е.Е., Суходрива И.М., Анохин Б.Г. О структуре пленок вольфрама и молибдена, осаждаемых из газовой фазы при низкотемпературном пиролизе карбониллов // Кристаллография. 1977. Т. 22, № 5, с. 1056–1057.
- Сыркин В.Г. CVD – метод. Химическое парофазное осаждение. Наука, 2000, с. 63–64.
- Solytosi F., Nemeth R., Ovari L., Egri L. Reactions of propane on supported Mo_2C catalysts // J. Catal. 2000. V. 195, p. 316–325.
- Гадалова О.Е., Скудин В.В., Нефедова Н.В., Михайличенко А.И. Формирование анизотропной пористой структуры Мо-керамических мембран CVD-методом // Крит. технол. Мембраны. 2000. № 8, с. 43–48.
- Гадалова О.Е., Скудин В.В. Анализ структуры молибденового слоя на пористых керамических подложках // Крит. технол. Мембраны. 2001. № 9, с. 28–33.
- Гадалова О.Е., Скудин В.В., Нефедова Н.В., Михайличенко А.И. Осаждение металлического молибдена из газовой фазы на керамические подложки // Тез. докл. XIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ–99». М. 1999. Ч. 2, с. 50.
- ГОСТ 2409-80.
- Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия. 1978.