



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA

CORSO DI LAUREA IN SCIENZA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

MEMBRANE IN SILICE PRODOTTE CON TECNICA CVD

Relatore: Prof. Glisenti Antonella

**Laureando: Nicola Ballin
1201764**

Anno Accademico 2020/2021

Membrane in Silice prodotte con tecnica CVD

Membrane in silice
per la separazione di
 H_2 prodotte tramite
Counter-Diffusion
Deposition

Membrane in silice

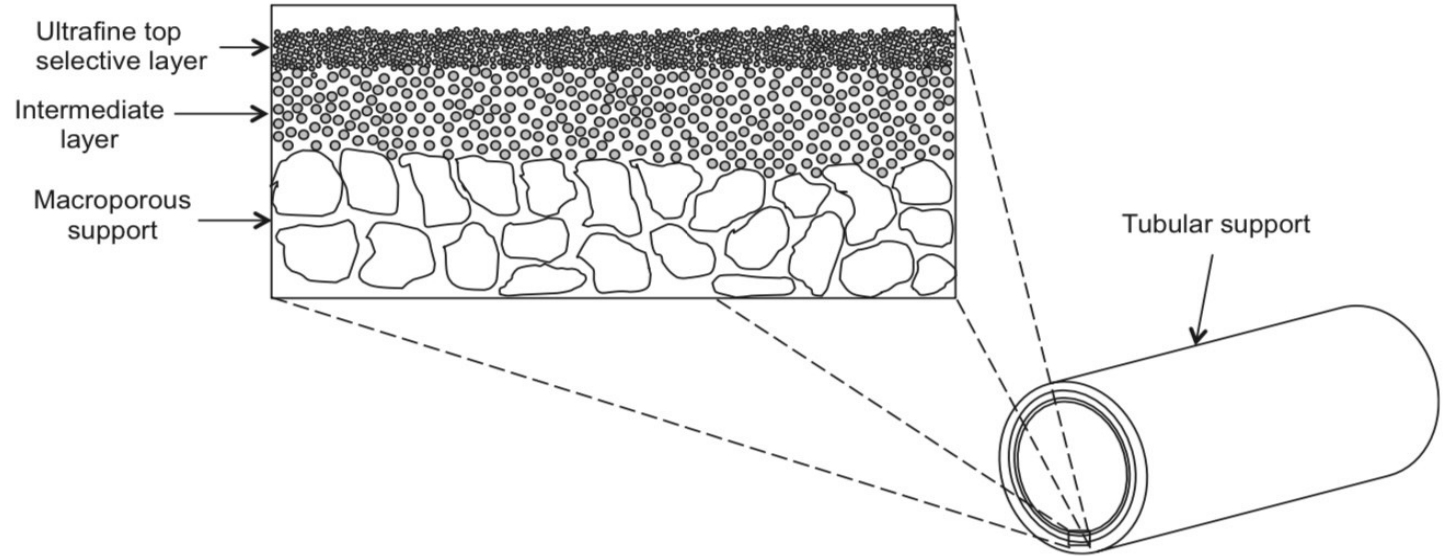
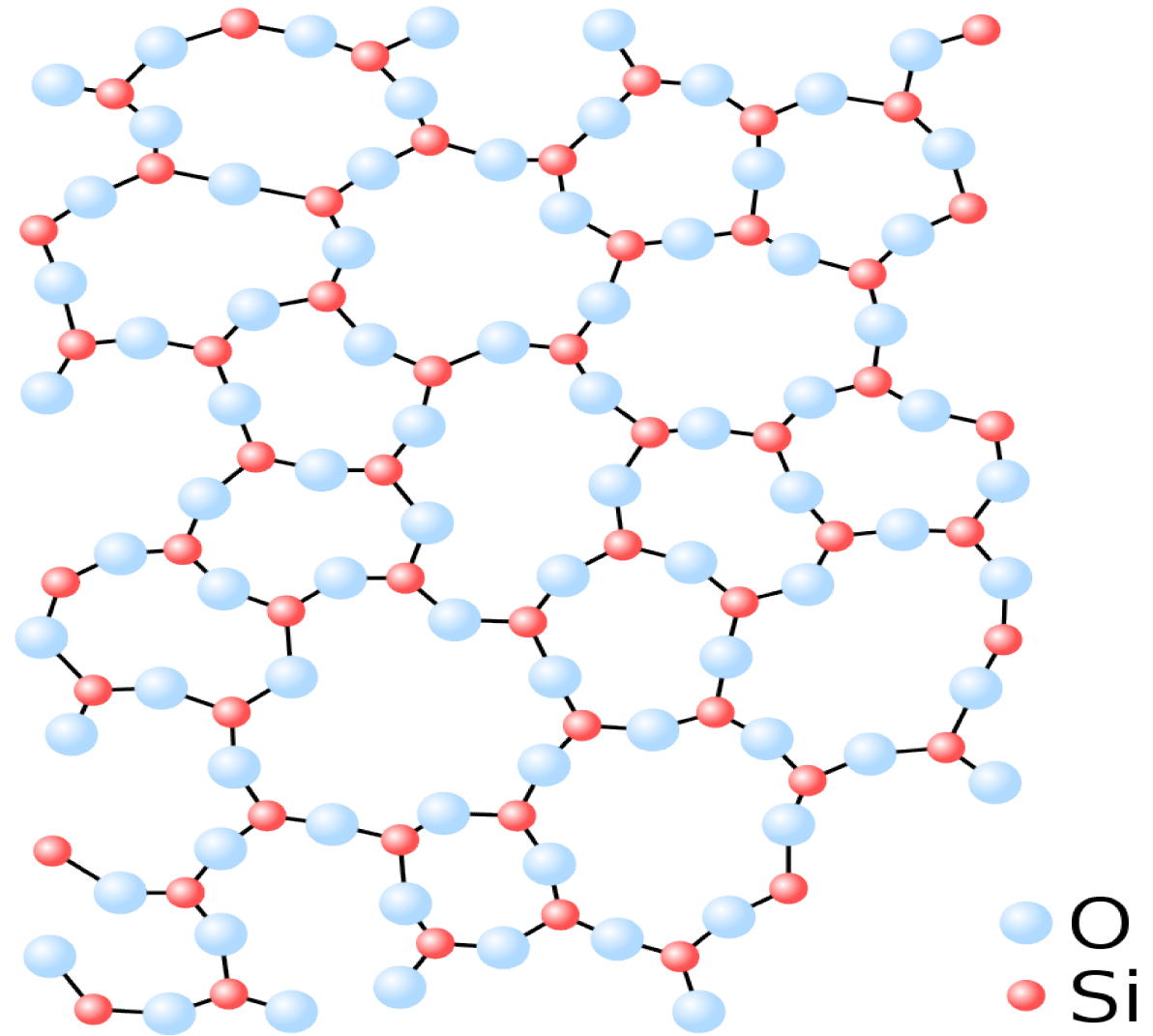


FIG.1: Struttura di una membrana per separazione di gas

- Produzione idrogeno
- Utilizzate come reattori a membrana (steam reforming), e in celle a combustibile (fuel cell)
- Termicamente e chimicamente stabili
- Alta permeabilità e selettività dell'idrogeno

Silice

Formula chimica	SiO ₂
Densità	2,196 g/cm ³
Temperatura di Fusione	1713 °C
Conducibilità termica	1,4 W/mK
Resistività	10 ¹⁰ Ωm
Band Gap	9,1-9,9 eV
Durezza (Mohs)	7



Processo CVD

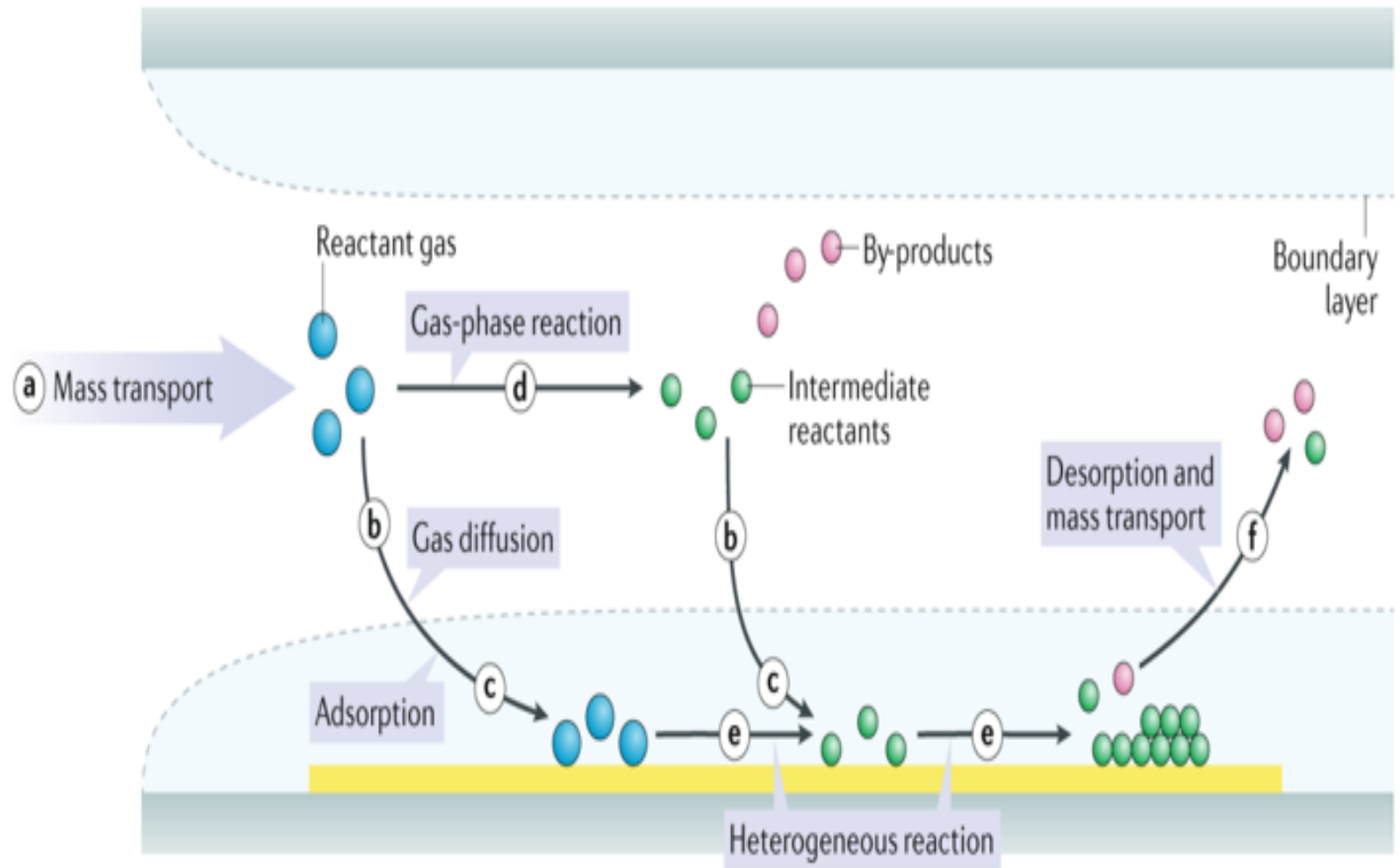


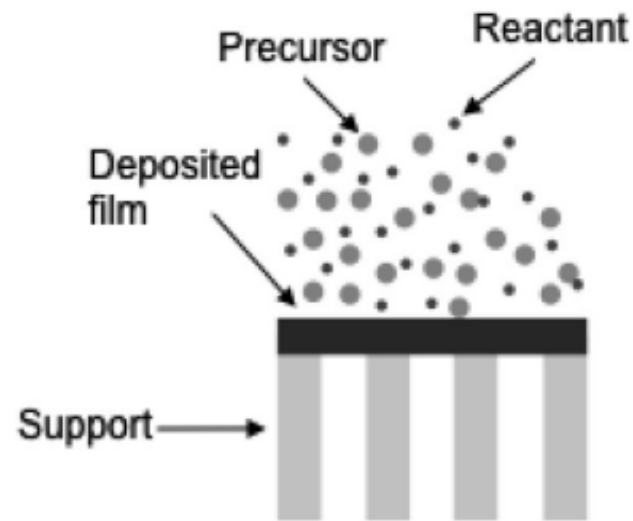
FIG.2: Schema tipico di un processo CVD

Tecniche CVD

La differenza fra le due tecniche è la geometria con cui viene reso disponibile il reagente.

Utilizzando la Counter-diffusion deposition si ottengono membrane più omogenee

“One-sided” deposition



“Counter-diffusion” deposition

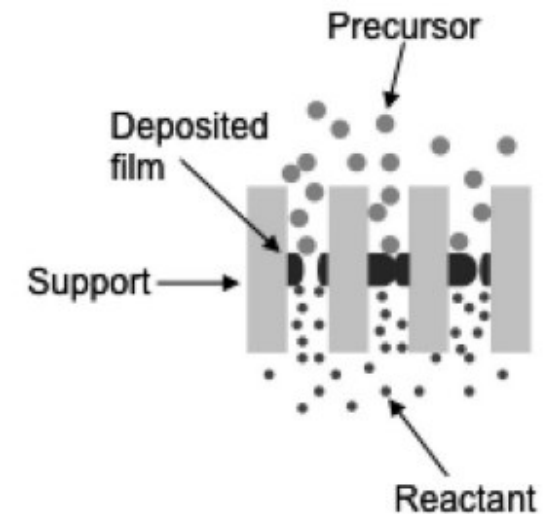


FIG.3: Diagrammi schematici dei due metodi di fornitura di precursori, one-side e counter-diffusion

Counter-Diffusion Deposition

Fattori importanti sono:

- Substrato: Vycor Glass, α -Allumina o γ -Allumina.
- Il precursore: SiH_4 , SiCl_4 , TEOS, TMOS
- Temperatura di 150° - 600°
- Il gas di trasporto viene mantenuto a 200 mL/min

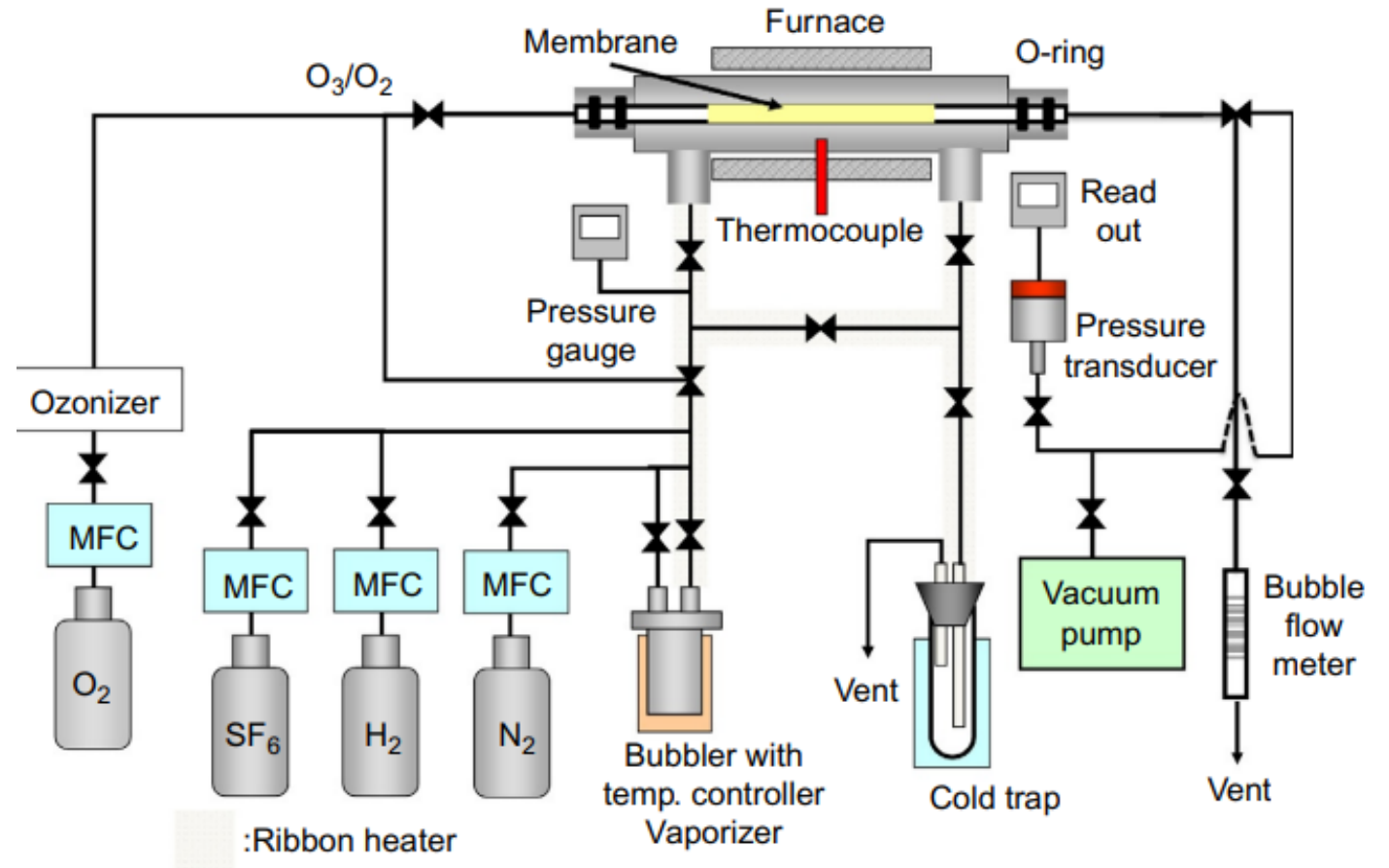


Fig. 4
Schematic of the counter-diffusion CVD apparatus.

Temperatura di Deposizione

Un fattore importante nella permeazione della membrana da parte di H_2 è la densità di SiO_2 del film depositato.

Variando la temperatura, varia la densità di silice depositata. Si può quindi ottenere prodotti a permeazione di H_2 differente in base a T del processo.

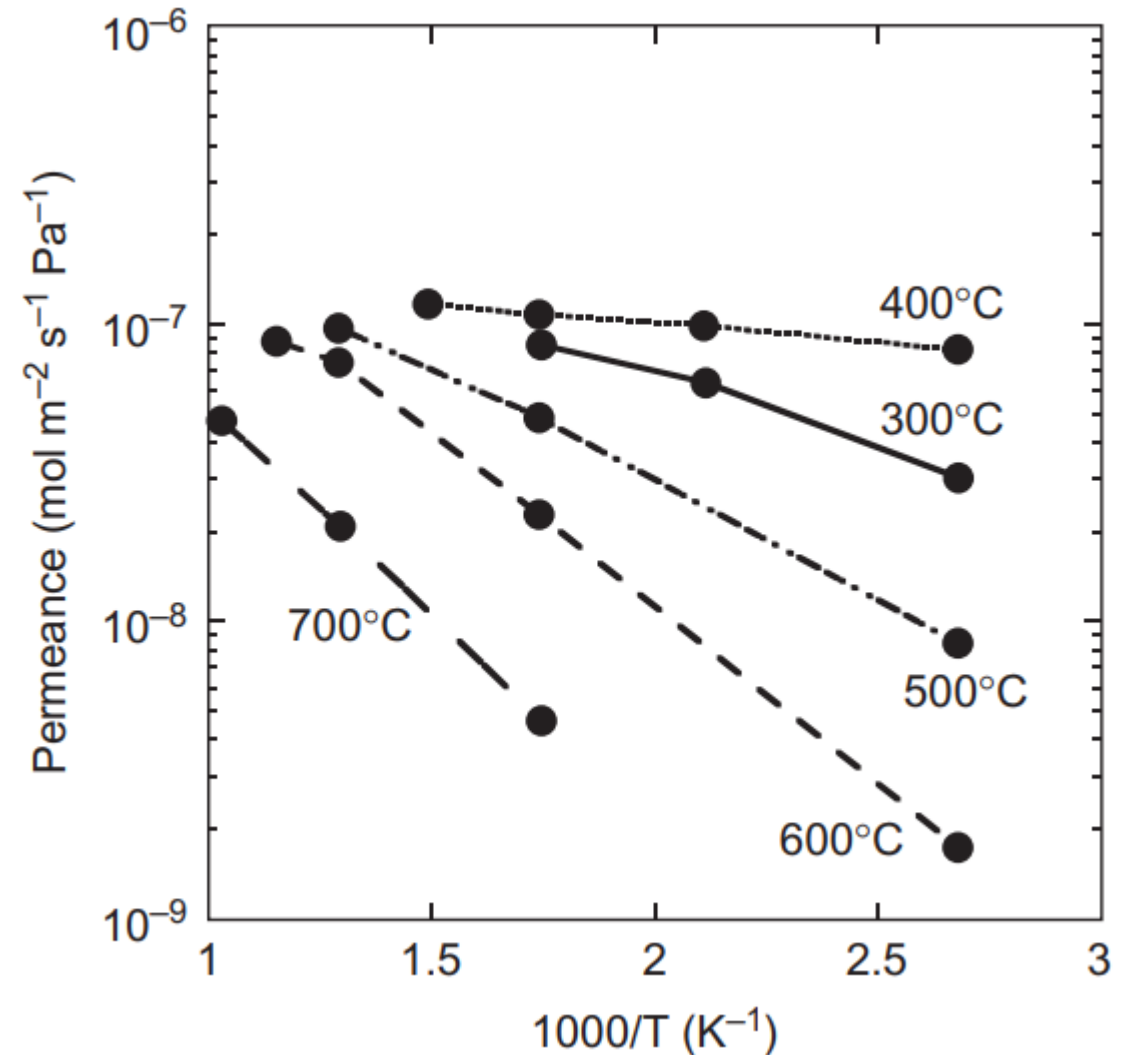


FIG.4: Arrhenius plot per la permeabilità di H_2 attraverso la membrana, variando la temperatura di deposizione

Stabilità Idrotermica

- Fattore molto importante per utilizzo come reattori a membrana (stream reforming)
- Le performance della membrana diminuiscono notevolmente lavorando ad alte temperature.
- Utilizzando membrane depositate a 550-600 °C, il calo di performance è solo del 10%

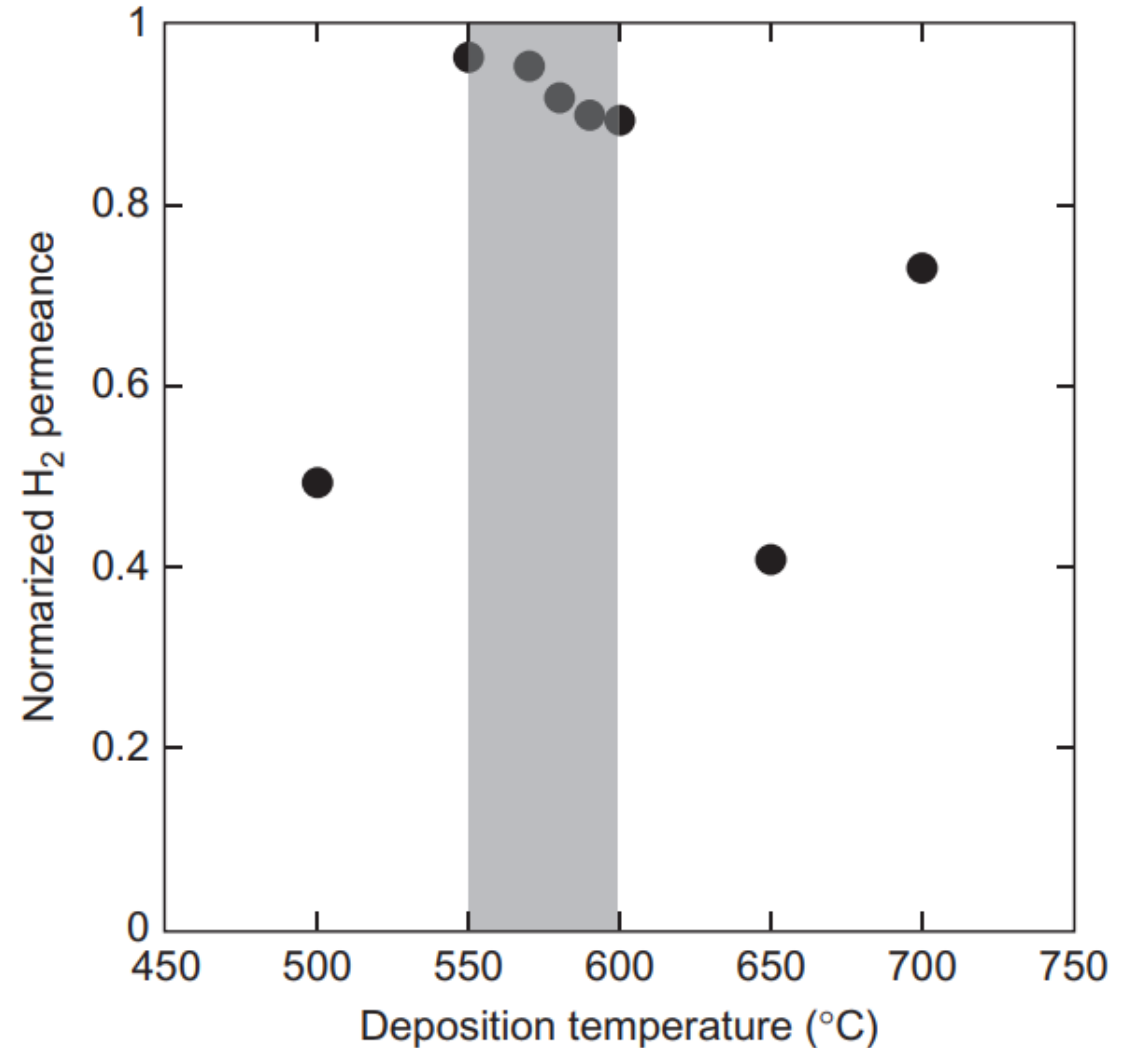


FIG.5: Diminuzione della permeazione dell' H₂ dovuta al trattamento idrotermico a 500°C e 75 kPa di pressione di flusso

Stabilità substrati

- Se andiamo a trattare i substrati per aumentare la stabilità idrotermica della membrana finale abbiamo una diminuzione significativa di permeabilità di H₂
- Una strategia utile per minimizzare la perdita di performance è l'aggiunta di Ga o La-Ga al substrato

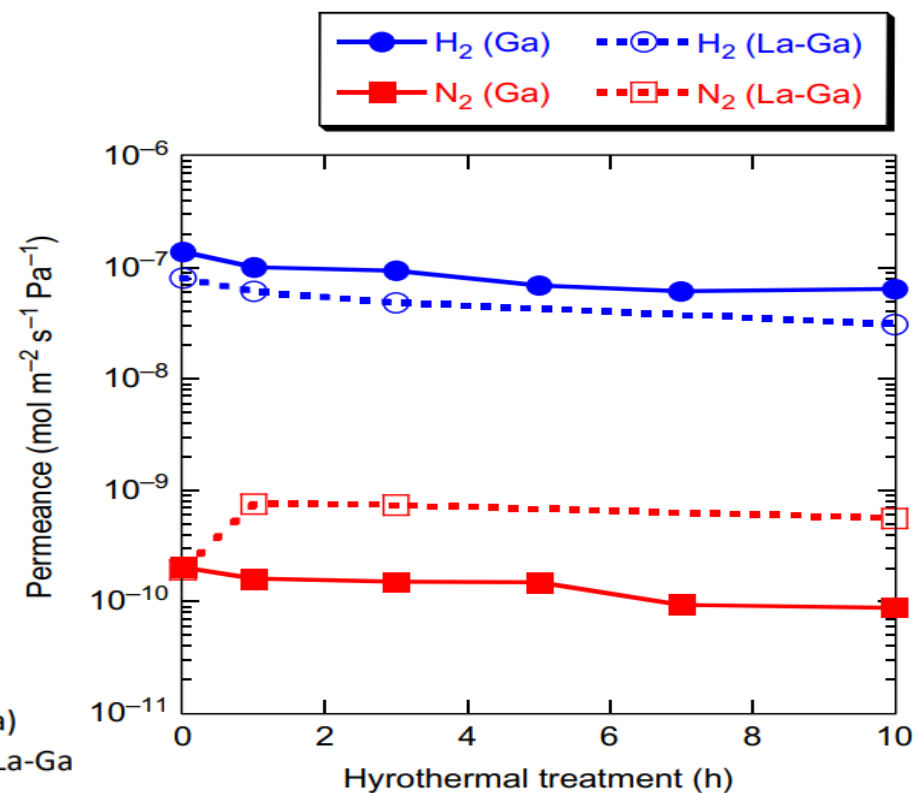
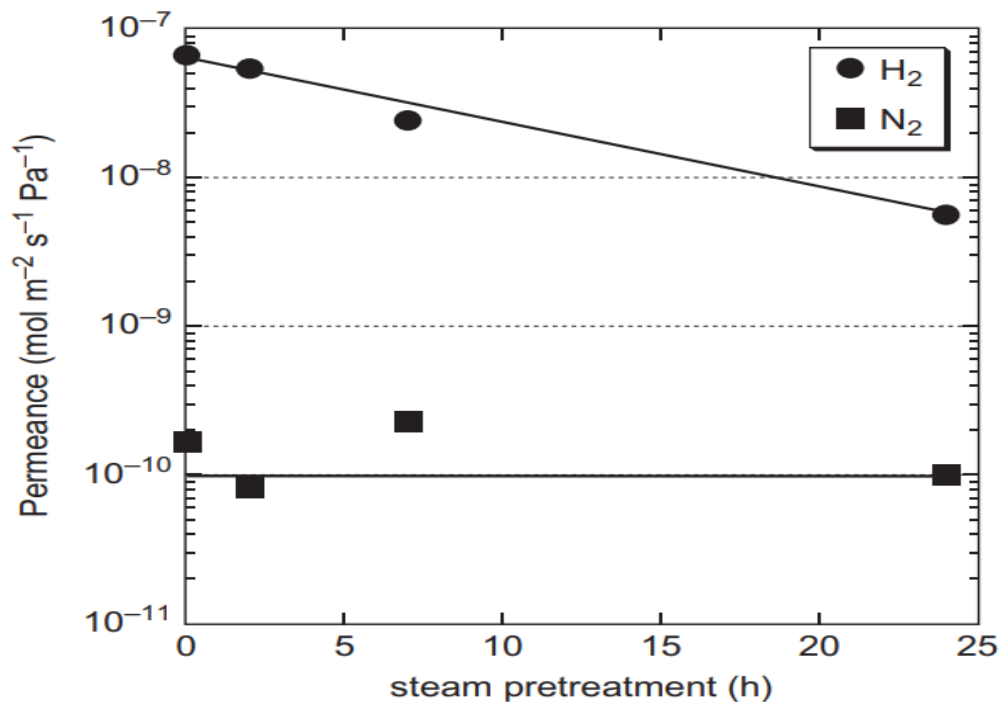


FIG.6: permeazione di H₂ e N₂ di attraverso membrane depositate a 600°C su substrati trattati (sinistra) permeazione di H₂ e N₂ di attraverso membrane depositate a 600°C su substrati con aggiunta di Ga o La-Ga (destra)

Vantaggi

Utilizzo silice

- Prodotto finale con alta resistenza meccanica
- Possibilità di lavorare ad alte temperature
- Resistenti contro contaminazione e attacchi acidi
- Basso costo di produzione
- Alta selettività e permeabilità

Utilizzo tecnica CVD

- Permette di ottenere prodotti finali omogenei
- Processo versatile che permette il deposito su superfici di diversa tipologia
- Tecnica di relativo facile utilizzo
- Alta riproducibilità del processo

Svantaggi

Utilizzo silice

- La permeabilità e selettività confrontata con membrane a base Pd sono inferiori
- Presenta performance inferiori rispetto alla controparte a base Pd

Utilizzo tecnica CVD

- Bassa velocità di deposizione
- Alte temperature del processo
- Possibile formazione di sottoprodotti



BIBLIOGRAFIA

1. Preparation of a stable silica membrane by a counter diffusion chemical vapor deposition method. Mikihiro Nomura, Kenta Ono, Suraj Gopalakrishnan, Takashi Sugawara, Shin-Ichi Nakao, J. Memb. Scie. 251, 151–158 (2005)
 2. Silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition (CVD). Sheima J. Khatib, S. Ted Oyama, Sep. Pur. Tech. 111, 20-42 (2013)
 3. The Evaluation of Counter Diffusion CVD Silica Membrane Formation Process. Katsunori Ishii, Mikihiro Nomura, Membranes 12,102 (2022)
 4. Hydrogen gas mixture separation by CVD silica membrane. Suraj Gopalakrishnan, João C. Diniz da Costa, J. Memb. Scie. 323, 144–147 (2008)
 5. Optical and electronic properties of amorphous silicon dioxide by single and double electron spectroscopy. Vytautas Astašauskas, Alessandra Bellissimo, Pavel Kuksa, Christian Tomastik, Henryk Kalbe, Wolfgang S.M. Werner, J. Elec. Spet. Phen. 241 (2020)
-