

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ТРУБЧАТЫХ ВОДОРОДОСЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ: ПОДГОТОВКА КЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК

Амирханов Д.М., Алексеева О.К.*, Котенко А.А., Челяк М.М.

Российский научный центр "Курчатовский институт",
Институт Водородной Энергетики и Плазменных Технологий,
пл. Курчатова 1, Москва, 123182 Россия
* Факс: (095)196-7314 E-mail: alex@hepti.kiae.ru

Введение

Использование металлических плотных гомогенных мембран из Pd-содержащих сплавов позволяет получать с высокой эффективностью высокочистый водород из различных технологических газов. В качестве альтернативы таким дорогостоящим мембранам (толщиной не менее 50 мкм) перспективной является разработка композитных мембран, в которых благодаря использованию пористого носителя существенно может быть снижена стоимость мембраны при одновременном увеличении проницаемости и сохранении других ее эксплуатационных свойств. Однако главной проблемой в этом случае является получение подложки с такой пористой структурой, которая бы, во-первых, позволила создать бездефектный тонкий селективный Pd-содержащий слой. Во-вторых, обладала бы удовлетворительными эксплуатационными и транспортными характеристиками в водороде при высоких температурах. И, наконец, стоимость такой подложки должна быть существенно меньше стоимости традиционно используемой фольги из Pd-содержащего сплава толщиной 50 мкм. По проведенным оценкам, средний диаметр пор в поверхностном слое подложки должен быть меньше, чем 0,05 мкм, что не позволяет непосредственно использовать выпускаемые промышленностью доступные пористые материалы.

Таким образом, для создания высокотемпературной водородоселективной мембраны с селективным Pd-содержащим слоем необходим выбор удовлетворяющей эксплуатационным условиям подложки и модификация ее поверхности для финишного нанесения тонкого селективного слоя из Pd-содержащего сплава.

Результаты и обсуждение

В работе изучена возможность получения подложки, пригодной для создания композитной водородоселективной мембраны. В качестве пористой подложки использовали изготавливаемые серийно в РФ (ТУ 3113-001-001739 01-95) мезопористые керамические трубки из α -Al₂O₃ с наружным диаметром 8 мм, характеризующиеся высокой температурной и химической стойкостью, стабильной механической прочностью. Такая форма подложки по сравнению с плоской обеспечивает высокую надежность уплотнения мембраны, повышенную плотность упаковки в аппарате и улучшенную термостойкость барьерного слоя. Средний диаметр пор таких трубок в барьерном слое составляет 0.2 мкм. Модификацию пористой структуры внешней поверхности подложки проводили нанесением дополнительного слоя из металлического никеля, который, как и палладий, является превосходным катализатором диссоциации молекулярного водорода и поэтому будет компенсировать снижение эффективной площади сечения поверхностных пор, особенно с повышением температуры процесса, как это видно из таблицы, в которой приведены некоторые параметры диффузии водорода в никеле и палладии, известные из литературных данных.

Металл	t, °C	D ₀ , см ² /с	Q _{акт} , кДж/моль
Ni	336-1400	6,9 × 10 ⁻³	40.5
	125-1325	7.85 × 10 ⁻³	40.8
	180-430	5.18 × 10 ⁻³	40.0
Pd	0-650	6.0 × 10 ⁻³	24.5
	-77-725	2.9 × 10 ⁻³	22.2

Для нанесения покрытия из никеля на керамическую трубку в работе было использовано два вакуумно-конденсационных метода: метод ионного магнетронного

распыления (МИР) и метод электронно-лучевого испарения (ЭЛИ). Они позволяют получить покрытия в виде тонких пленок практически любого состава и высокой чистоты, в том числе и на пористых подложках. В последние годы появились публикации, в которых подчеркивается, что использование вакуумных методов напыления, в частности магнетронного распыления, является весьма перспективным для совершенствования мембран на керамической основе.

Характеристики полученных покрытий были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии на приборе S-570 (Hitachi), рентгеновской дифракции (ДРОН-3), газопроницаемости и "точки пузырька".

На рентгенограммах образцов, полученных обоими методами (рис.1), имеются пики Ni при $2\theta=44,5^\circ$ и $2\theta=51,9^\circ$, которые соответствуют данным ASTM 4-850 для Ni (пик $2\theta=44,5^\circ$ (111), $I/I_1=100$ и $2\theta=51,9^\circ$ (200), $I/I_1=42$). Видны слабые пики основы. Пики Ni в случае ЭЛИ более острые, кристалличность покрытия выше. Для случая МИР покрытие более дисперсное.

Этот вывод подтверждают также микрофотографии поверхности покрытий никеля, полученных методами МИР (фото 1) и ЭЛИ (фото 2), а также изучение поверхности композитной подложки методами "точки пузырька" и газопроницаемости по воздуху. Образующиеся структуры существенно снижают проницаемость подложки не только за счет уменьшения среднего диаметра пор, но и за счет снижения суммарной площади сечения поверхностных пор.

Выводы

Разработаны трубчатые композитные подложки для Pd-содержащих металлических мембран на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, отличающиеся тем, что для модификации пористой поверхности керамического носителя использован металлический никель, также являющийся эффективным катализатором диссоциации молекулярного водорода. Проведен сравнительный анализ использования для нанесения никеля вакуумно-конденсационных методов нанесения: ионного магнетронного распыления (МИР) и электронно-лучевого испарения (ЭЛИ).

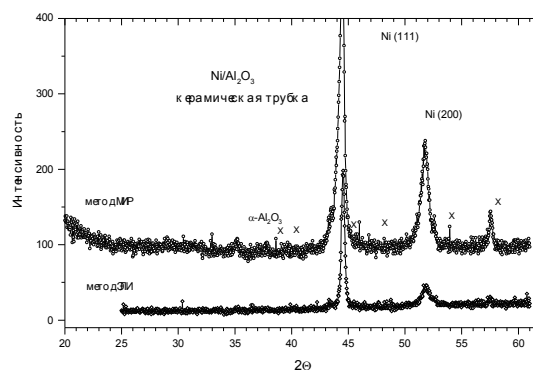


Рис.1. Рентгенограммы образцов с покрытием из никеля



Фото 1. Микрофотография покрытия из никеля, метод нанесения – МИР.

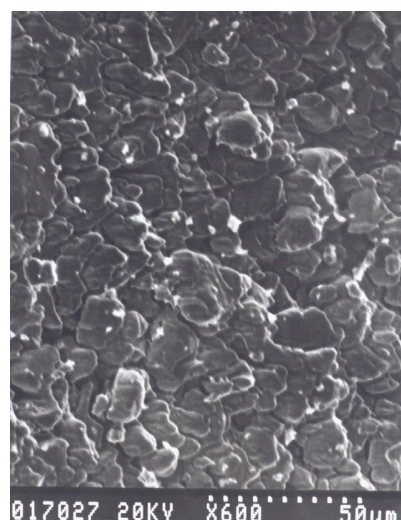


Фото 2. Микрофотография покрытия из никеля, метод нанесения – ЭЛИ.