

УДК 661.965

### Формирование поддержек $Al_2O_3$ из прекерамической бумаги методом ИПС

Ж.Г. Забанов, Е.П. Седанова

Научный руководитель: к.т.н. М.С. Сыртанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [zgz1@tpu.ru](mailto:zgz1@tpu.ru)

### Formation of $Al_2O_3$ supports from preceramic paper by SPS method

Z.G. Zabanov, E. P. Sedanova

Scientific Supervisor: Ph.D., M.S. Syrtanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [zgz1@tpu.ru](mailto:zgz1@tpu.ru)

**Abstract.** *In this work,  $Al_2O_3$  preceramic paper supports were fabricated by the spark plasma sintering method. The microstructure and phase composition of the samples were investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The open porosity and apparent density were measured by hydrostatic weighing method. The maximum permeability value was  $22.1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}(H_2)/(m \cdot s \cdot Pa)$  for the sample synthesised at  $T=1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , with an open porosity of 44.6 % and flexural strength of 14.3 MPa.*

**Key words.**  *$Al_2O_3$  supports, spark plasma sintering, hydrogen permeability, preceramic paper, flexural strength.*

#### Введение

В настоящее время наблюдается рост спроса на водород в качестве топлива, поскольку он является энергоёмким, экологически чистым и обладает эффективными характеристиками горения. Для использования водорода в качестве топлива применяются топливные элементы, для работы которых требуется водород высокой чистоты. Тогда как большая часть производимого водорода основана на использовании ископаемого топлива соответственно подвержена загрязнению множеством веществ и требует многостадийной очистки для дальнейшего использования [1]. Существуют различные технологии очистки водорода среди которых мембранная выделяется благодаря гибкости в эксплуатации, энергоэффективности, компактности и лёгкой интеграции в промышленные процессы.

Для высокотемпературных операций более приспособленными являются неорганические мембраны. В этой области доминирующими являются Pd мембраны из-за высоких характеристик селективности и проницаемости водорода. Pd мембраны в основном изготавливаются с подложками, что позволяет существенно снизить стоимость и повысить механические свойства мембраны. Среди различных подложек керамические имеют преимущества в виде высокой механической, термической и химической стабильности [2].

Интересным является создание мембран с использованием прекерамической бумаги. Это может позволить создавать мембраны различной геометрии. Также возможно создание комбинированных мембран из нескольких материалов и создание градиента пористости для лучшей очистки водорода.

Целью данной работы является формирование поддержек из прекерамической бумаги на основе  $Al_2O_3$  методом искрового плазменного спекания и анализ их физико-механических характеристик.

#### Экспериментальная часть

В данной работе поддержки формировались из листов прекерамической бумаги на основе  $Al_2O_3$  с мономодальным распределением частиц. Все образцы спекались в течении 5 минут

методом искрового плазменного спекания на установке Advanced Technology SPS 10-4 при давлении 10 МПа при различных температурах в диапазоне 1200–1400 °С.

Анализ фазового состава и кристаллической структуры осуществлялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu 7000S. Микроструктура образцов исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Vega 3 TESCAN. Пористость и кажущаяся плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания. Механические характеристики определялись на установке Gotech AI-7000M методом трёхточечного изгиба. Для измерения проницаемости и потока газа использовался автоматизированный комплекс управления газовыми процессами (GRAM).

### Результаты

По результатам рентгенофазного анализа было установлено, что полученные образцы состоят из одной фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и что увеличение температуры спекания с 1200 до 1400 °С не приводит к изменению фазового состава.

Для исследования микроструктуры синтезированных образцов использовалась сканирующая электронная микроскопия. На рисунке 1 представлены СЭМ изображения поперечного шлифа образцов синтезированных при различных температурах.

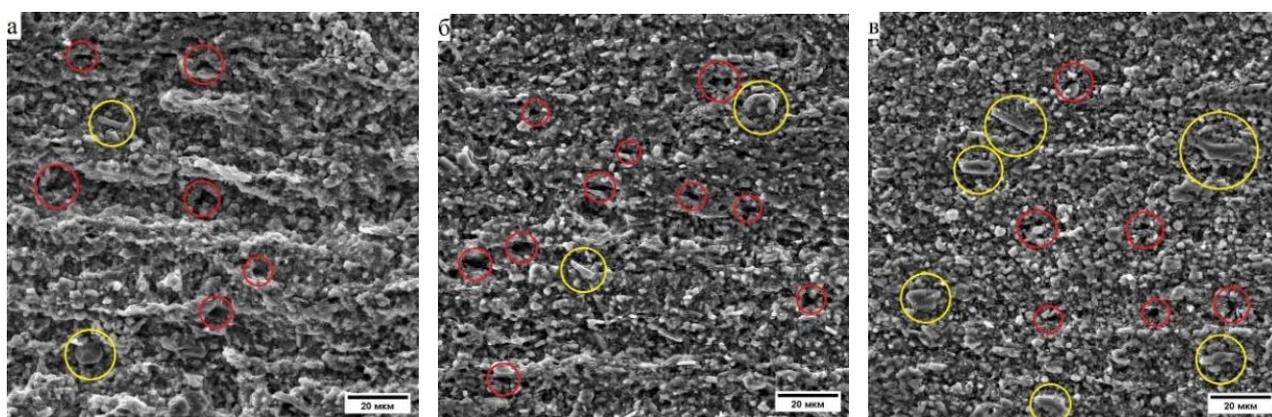


Рис. 1. Микроструктура поперечного шлифа образцов при температуре спекания а – 1200 °С, б – 1300 °С, в – 1400 °С

Согласно рисунку 1 полученные образцы имеют пористую структуру. Повышение температуры спекания приводит к уплотнению структуры, что отражается в уменьшении размера и количества пор. При температуре спекания 1200 °С максимальный размер наблюдаемых пор, отмеченных красным на рисунке 1, составляет примерно 5 мкм, при изменении температуры до 1300 °С это значение уменьшается до примерно 4 мкм, дальнейшее увеличение температуры до 1400 °С приводит к уменьшению этого значения до примерно 3 мкм. По мере увеличения температуры наблюдается увеличение размера частиц, отмеченных жёлтым цветом на рисунке 1, при температуре 1400 °С наблюдаются частицы размером 15 мкм. Наблюдаемое уплотнение структуры подтверждается данными полученными в результате гидростатического взвешивания и испытаний на газопроницаемость.

Далее были исследованы физико-механические характеристики полученных образцов, которые представлены в таблице 1.

Физико-механические характеристики полученных образцов

Температура спекания, °С	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Открыта пористость, %	Прочность на изгиб, МПа	Проницаемость водорода, моль(Н <sub>2</sub> )/(м·с·Па)	Поток водорода, моль(Н <sub>2</sub> )/(м <sup>2</sup> ·с) при P = 0,1 МПа
1200	2,43	52,7	0,1	-	-
1300	2,51	44,6	14,3	22,1·10 <sup>-10</sup>	0,12
1400	2,99	24,7	16,8	12,3·10 <sup>-10</sup>	0,07

Согласно данным представленным в таблице 1, увеличение температуры спекания приводит к уплотнению образцов, что характеризуется увеличением кажущейся плотности и уменьшению открытой пористости, проницаемости и потока водорода. Однако при температуре спекания 1200 °С, полученный образец был разрушен в ходе испытаний на газопроницаемость, в виду низких механических характеристик. Увеличение температуры спекания до 1300 °С приводит к значительному повышению прочности до 14,3 МПа с уменьшением открытой пористости с 52,7 до 44,6 %. Проницаемость и поток водорода при данной температуре составляют 22,1·10<sup>-10</sup> моль(Н<sub>2</sub>)/(м·с·Па) и 0,12 моль(Н<sub>2</sub>)/(м<sup>2</sup>·с). Дальнейшее же увеличение температуры до 1400 °С приводит к росту прочности на изгиб до 16,8 МПа, при этом открытая пористость составляет 24,7 %, проницаемость водорода 12,3·10<sup>-10</sup> моль(Н<sub>2</sub>)/(м·с·Па), поток водорода 0,07 моль(Н<sub>2</sub>)/(м<sup>2</sup>·с). Данные значения проницаемости входят в диапазон проницаемости 9,1·10<sup>-10</sup>-180·10<sup>-10</sup> (моль/(м·с·Па)<sup>0,5</sup>) палладиевых мембран, представленных в работе [3]. Однако при повышении температуры до 1400 °С происходит уменьшение открытой пористости, проницаемости и потока водорода примерно в два раза.

### Заключение

В результате проделанной работы установлено, что фазовый состав не изменяется в диапазоне температур спекания 1200–1400 °С. Температура спекания 1200 °С не позволяет сформировать образец с достаточными механическими характеристиками. При температуре спекания 1400 °С образец имеет максимальную прочность на изгиб 16,8 МПа, однако значение открытой пористости, проницаемости и потока водорода существенно ниже, чем у образца, полученного при температуре 1300 °С. Соответственно оптимальной температурой является 1300 °С при которой прочность на изгиб составляет 14,3 МПа, открытая пористость 44,6 %, проницаемость водорода 22,1·10<sup>-10</sup> моль(Н<sub>2</sub>)/(м·с·Па) и поток водорода 0,12 моль(Н<sub>2</sub>)/(м<sup>2</sup>·с).

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2024-0001.*

### Список литературы

1. Schorer L., Schmitz S., Weber A. Membrane based purification of hydrogen system (MEMPHYS) // International journal of hydrogen energy. – 2019. – № 44. – P. 12708–12714.
2. Iulianelli, K. Ghasemzadeh, M. Marellic, C. Evangelisti A supported Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane from solvated metal atoms for hydrogen separation/purification // Fuel Processing Technology. – 2019. – № 195. – P. 1–8.
3. Pati Subhasis, Ram Avtar Jat, Anand N.S., Joyson Deroose D., Karn K.N., Mukerjee S.K., Parida S.C. Pd-Ag-Cu dense metallic membrane for hydrogen isotope purification and recovery at low pressures // Journal of Membrane Science. – 2017. – № 522. – P. 151–159.