ХХ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

УДК 661.965

РАЗРАБОТКА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

<u>Ж.Г. Забанов</u>, Е.Б. Кашкаров, Н.С. Пушилина Научный руководитель: к.т.н. М.С. Сыртанов Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050 E-mail: <u>zgz1@tpu.ru</u>

DEVELOPMENT OF MEMBRANES BASED ON MAX-PHASES FOR HYDROGEN PURIFICATION

Z.G. Zabanov, E.B. Kashkarov, N.S. Pushilina Scientific Supervisor: Ph.D., M.S. Syrtanov Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050 E-mail: <u>zgz1@tpu.ru</u>

Abstract. The $Ti_3Al(Si)C_2$ -based membranes from filled preceramic papers were fabricated by spark plasma sintering at different parameters. XRD analysis showed that all sintered samples consist of $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC, and Al_2O_3 phases. SEM was used to analyze microstructure of the samples. In addition, hydrogen permeability tests were carried out at 25 and 350 °C. The best performance was achieved by a membrane sintered at 1000°C and 5Pa. The hydrogen permeability and flux at 25 °C were $9,65 \cdot 10^{-9}$ molH₂/(m·s·Pa) and 1,2 mol/(m²·s) respectively.

Введение. Спрос на водород неуклонно растёт по сравнению с другими видами традиционного топлива. Несмотря на то, что водород является энергоёмким и экологически чистым, он имеет крайне малую плотность, что затрудняет его хранение и транспортировку. Перспективным методом хранения водорода является использование материалов-накопителей водорода, но для их эффективного использования необходимо применять водород высокой чистоты [1]. Существуют различные технологии очистки и извлечение водорода из других газов, среди которых мембранная технология выделяется благодаря гибкости в эксплуатации, энергоэффективности, компактности и лёгкой интеграции в промышленные процессы.

Привлекательными материалами для производства мембран являются MAX-фазы из-за хорошей коррозионной стойкости и электропроводности. MAX-фазы являются видом слоистой тройной керамики [2].

Целью данной работы является сформировать мембрану на основе MAX-фазы Ti₃Al(SI)C₂ методом искрового плазменного спекания и исследовать её структурно-фазовое состояние.

Экспериментальная часть. В данной работе мембраны формировались из листов прекерамической бумаги на основе MAX-фазы Ti₃Al(Si)C₂. Все образцы спекались в течении 5 минут методом искрового плазменного спекания на установке Advanced Technology SPS 10-4. Параметры спекания образцов: 1) T = 900 °C, P = 20 MПа 24 слоя; 2) T = 1000 °C, P = 20 MПа 24 слоя; 3) T = 1100 °C, P = 20 МПа 24 слоя; 4) T = 900 °C, P = 20 МПа 30 слоёв; 5) T = 900 °C, P = 10 МПа 30 слоёв; 6) T = 1000 °C, P = 5 МПа 30 слоёв. Из спечённых образцов диаметром 19 мм, дополнительно вырезалось по два образца диаметром по 9 мм, например, 1.1 и 1.2 и т.д.

ХХ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Для измерения проницаемости и потока газа через мембрану использовался автоматизированный комплекс управления газовыми процессами (GRAM). Измерение проницаемости осуществлялось при температурах 25 и 350 °C, а потока водорода при 25 °C. Для определения фазового состава, спечённых образцов, применялся рентгеноструктурный анализ на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S, а для анализа микроструктуры использовался сканирующий электронный микроскоп Vega 3 Tescan.

Результаты. По результатам рентгеноструктурного анализа, представленных на рисунке 1, полученные образцы представляют собой многофазные системы, состоящие из фаз $Ti_3Al(Si)C_2$ с ГПУ структурой, TiC с кубической структурой и Al_2O_3 с ромбоэдрической решёткой. Для образца, спечённого при 900 °C и 20 МПа объёмное содержание $Ti_3Al(Si)C_2$ составляет 57,8 %, TiC 24,6 %, Al_2O_3 17.6 %. При увеличении температуры спекания до 1000 °C объёмное содержание $Ti_3Al(Si)C_2$ уменьшается до 25,2 %, доля TiC увеличивается до 55,6 %, содержание Al_2O_3 составляет 19.2 %. Это указывает на то, что при увеличении температуры спекания происходит уменьшение объёмной доли MAX-фазы и увеличение для TiC. При дальнейшем увеличении температуры спекания до 1100 °C содержание $Ti_3Al(Si)C_2$ составляет 24,1 %, TiC 60,1 %, Al_2O_3 15,8 % Однако образец становится плотным. Содержание объёмной доли Al_2O_3 с учётом погрешности метода не изменяется. Наличие Al_2O_3 связанно с наличием порошка Al_2O_3 в составе порошка MAX-фазы, образование TiC связанно с частичным разложение MAX-фазы и избытком углерода при полном разложении целлюлозы при высокой температуре синтеза



Рис. 1. Дифрактограммы образцов полученных при различной температуре спекания и давлении 20 МПа

На следующем этапе исследования проводилось измерение проницаемости при 25 °C и 350 °C, также измерялся поток водорода через мембрану при 25 °C. У образца 1.1 с толщиной 0,58 мм наблюдается увеличение проницаемости с $5,89\cdot10^{-9}$ до $3,08\cdot10^{-8}$ мольH₂/(м·с·Па). Образец 1.2 с толщиной 0,8 мм имеет проницаемость $6,72\cdot10^{-9}$ и $6,87\cdot10^{-9}$ мольH₂/(м·с·Па) при 25 и 350 °C, также он растрескался во время нагревания. Отличие проницаемости между 1.1 и 1.2 при 350 °C может указывать на образование трещин в образце 1.1 при испытании на газопроницаемость. Образцы 2.1 и 2.2 с толщиной 1,6 мм имеют проницаемость порядка 10^{-10} мольH₂/(м·с·Па), тогда как приемлемым значением является 10^{-8} мольH₂/(м·с·Па). Образцы 4 и 5 были разрушены во время испытаний на газопроницаемость. Образцы 4 и 5 были разрушены во время испытаний на газопроницаемость. Образцы 4 и 5 были разрушены во время испытаний на газопроницаемость. Образцы 4 и 5 были разрушены во время испытаний на газопроницаемость. Образцы 4 и 5 были разрушены во время испытаний на газопроницаемость. Образец 6 с толщиной 1,63 мм имеет проницаемость $9,65\cdot10^{-9}$ и $1,9\cdot10^{-8}$ мольH₂/(м·с·Па) при 25 и 350 °C, что соответствует мембранам из работы [3]. Образцы 1.1 и 1.2 продемонстрировали поток водорода через мембрану 0,738 и 0,859 моль/(м²·с), что соотносится с мембранами без нанесения Pd [4]. Образцы 2.1 и 2.2 имеют значения поток водорода 0,012 и 0,02 соответственно. Образец 6 продемонстрировал поток водорода 1,2 моль/(м²·с).

ХХ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Далее необходимо проанализировать микроструктуру материала. На рисунке 2 и 3 представлены СЭМ изображения образцов.



Рис. 2 СЭМ изображение поперечного шлифа образцов при параметрах спекания a) T = 900 °C, P = 20 МПа, б) T = 1000 °C, P = 20 МПа, в) T = 1100 °C, P = 20 МПа, г) T = 1000 °C, P = 5 МПа



Рис. 3 СЭМ изображение поверхности образца 5 при параметрах спекания T = 900 °C, P = 10 МПа

По данным СЭМ видно, что образец, спечённый при T = 900 °C и P = 20 МПа, имеет пористую структуру, в отличии от образцов, спечённых при T = 1000 и 1100 °C при том же давлении. Образец с параметрами спекания T = 1000 °C и P = 5 МПа имеет поры меньшего размера, что не оказывает влияния на проницаемость водорода, однако при дальнейших исследованиях, может оказать влияние на селективность водорода. Образец спечённый при T = 900 °C и P = 10 МПа имеет трещины, которые могли привести к его разрушению.

Заключение. В результате проделанной работы были изготовлены мембраны из прекерамической бумаги на основе MAX-фазы Ti₃Al(Si)C₂ методом искрового плазменного спекания при различных параметрах. Наилучшие показатели проницаемости 9,65·10⁻⁹ и 1,9·10⁻⁸ мольH₂/(м·с·Па) и потока водорода 1,2 моль/(м²·с) продемонстрировала мембрана, спечённая при 1000 °С и давлении 5 МПа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Тарасов Б.П. Особенности хранения водорода в связанном состоянии // Альтернативная энергетика и экология. 2006. №5. С. 64-66.
- Gertzen J., Levecqur P., Rampai T., Tracey van Heerden/ DFT Study of MAX Phase Surfaces for Electrocatalyst Support Materials in Hydrogen Fuel Cells // Materials. – 2021. – №14. – C. 1-12.
- Decaux C., Ngameni R., Solas D., Grigoriev S., Millet P. Time and frequency domain analysis of hydrogen permeation across PdCu metallic membranes for hydrogen purification // International journal of hydrogen energy. – 2010. – №35. – P. 4883-4892.
- Pati S., Jat R.A., Anand N.S., Derose D.J., 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.