

УДК 541.8+544.6

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МИКРОТРУБЧАТЫХ ВОДОРОД-СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН¹

© 2022 г. Е. В. Шубникова^а, *, И. А. Мальбахова^а, А. С. Багишев^а,
Е. Ю. Лапушкина^а, А. П. Немудрый^а

^аИнститут химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: artimonovalena@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 18.01.2022 г.

Принята к публикации 10.02.2022 г.

В представленной статье основное внимание акцентируется на создании и изучении свойств материалов для микротрубчатых (МТ) водород-селективных мембран. В ходе работы были изготовлены МТ-подложки на основе композитов состава NiO–Al₂O₃ и NiO–YSZ; проведены исследования структуры и морфологии МТ-подложек до и после восстановления с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); подобраны оптимальные параметры восстановления. Проведены исследования плотности МТ-подложек, а также исследования микротвердости МТ-подложек на основе Ni–YSZ. Впервые с помощью метода погружения (dip-coating) был получен газоплотный никелевый слой на поверхности МТ-подложки.

Ключевые слова: водород-селективные мембраны, низкотемпературные топливные элементы, водородная энергетика, никелевые мембраны, микротрубчатые мембраны

DOI: 10.31857/S042485702207012X

ВВЕДЕНИЕ

Одной из глобальных проблем современности является экология; загрязнение окружающей среды, вызванное растущим с каждым годом количеством выбросов от сжигания углеводородного топлива, в том числе транспортными средствами с двигателем внутреннего сгорания [1]. Одним из перспективных направлений в этом отношении является перевод транспорта на водородно-кислородные топливные элементы, которые эффективно преобразуют химическую энергию водорода в электрическую, выделяя при этом в атмосферу только пары воды. На сегодня наиболее перспективными для транспорта являются топливные элементы с протон-обменной мембраной (Proton Exchange Membrane fuel cell, PEMFC) [2]. Однако для их применения необходимо использование ультрачистого водорода, поскольку даже небольшие количества СО (на уровне нескольких ppm) в водороде, как правило получаемого путем риформинга углеводородов, отравляют электрокатализаторы и снижают эффективность топливного элемента. Решением данной проблемы мо-

жет стать производство ультрачистого водорода с использованием водород-селективных мембран.

Наиболее перспективным и широко исследуемым типом водород-селективных мембран являются плотные металлические мембраны на основе Pd, Pt, Pd–Ag. Основным преимуществом металлических мембран является возможность получать водород чрезвычайно высокой чистоты, который впоследствии напрямую можно использовать в энергетических приложениях [3]. Однако существует ряд существенных недостатков палладиевых мембран. Например, Pd-мембраны чрезмерно дороги для крупномасштабных применений. Кроме того, палладий чувствителен к поверхностному загрязнению примесями (например, H₂S, CO, Cl₂), которые ограничивают его каталитическое действие и вступают в конкурентную адсорбцию с водородом, снижая его поток и, следовательно, проницаемость [4, 5]. Для уменьшения стоимости мембран на основе палладия создаются ассиметричные конструкции, состоящие из тонкой пленки (толщиной несколько микрон) палладия и несущей пористой структуры, как правило, состоящей из керамики (Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ и др.). Однако данный тип мембран имеет ограниченный срок службы ввиду высокой степени охрупчивания. Помимо этого, полученные мембраны обладают ограниченной температур-

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

Таблица 1. Параметры восстановления МТ-подложек

Образец	Температура, °С	Время выдержки, ч	J (H ₂ /Ar), мл/мин
NiO–Al ₂ O ₃ (подложка)	600–900	1–2	50–100
NiO–YSZ (подложка)	600–900	1–2	50–100
NiO–YSZ с Ni на поверхности	600	2	50
NiO–YSZ с Ni на поверхности	1100	2	100

ной стабильностью: они могут использоваться в процессах с рабочими температурами 300–600°C, однако стабильность снижается с повышением температуры. Таким образом, высокая стоимость и ограниченная доступность палладия сформировали направление исследований, связанное с изучением альтернативных материалов и новых технологических подходов создания мембран для получения ультрачистого водорода. Одной из возможных замен могут являться микротрубчатые (МТ) (“hollow fibers” в англоязычной литературе) мембраны с газоплотным никелевым слоем [6]. Микроструктура МТ-мембраны состоит из тонкого газоплотного слоя, который расположен между пористыми слоями. Это обеспечивает механическую стабильность мембраны, а развитые поверхности пористых слоев и малая толщина газоплотного слоя могут приводить к значительному увеличению водородных потоков. Такие мембраны могут оказаться эффективны при получении водорода высокой чистоты с помощью мембранных реакторов, стоимость которых существенно ниже палладиевых [6]. Тем не менее, одной из основных проблем в данной области является создание МТ-подложек с оптимальной пористостью, при этом обладающих механической прочностью. Для этого необходимы эксперименты по выбору материалов, подбору температур спекания и технологических параметров синтеза, условий восстановления и т.д. Другая проблема заключается в получении газоплотного никелевого слоя на поверхности МТ-подложки.

Таким образом, целью данной работы являлась разработка материалов для МТ-мембран с селективным никелевым слоем на поверхности. В данной работе были изготовлены МТ-подложки на основе композитов NiO–Al₂O₃ и NiO–YSZ; проведено изучение их структурных и морфологических характеристик до и после восстановления. В работе впервые были проведены эксперименты по получению газоплотного никелевого слоя на поверхности МТ-подложки с помощью метода погружения (dip-coating).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композитов были использованы оксиды состава NiO, Al₂O₃, YSZ, предва-

рительно измельченные в АГО-2 (ускорение 40 g) в течение 4 мин.

Композиты состава NiO–Al₂O₃ и NiO–YSZ были получены путем смешения оксидов в массовых соотношениях 60 : 40, соответственно, в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 40 с в этиловом спирте из расчета 1 мл спирта на 1 г конечного продукта.

МТ-подложки состава NiO–Al₂O₃ и NiO–YSZ получали с помощью метода фазовой инверсии с последующим программируемым спеканием [7]. Для приготовления пасты смешивали смесь порошка (композит), растворителя (ДМСО) и связующего (ацетил-целлюлоза) в массовом соотношении 10 : 4 : 1 соответственно, а затем диспергировали с помощью вакуумного диссольтера DISPERMAT LC-55 (VMA-Getzmann, Германия) со скоростью 1500 об/мин в течение 1 ч с дальнейшей дегазацией при 300 об/мин в течение 1 ч. Полученную пасту выдавливали через фильеру в емкость с водой, воздушный зазор составлял 0.5 см. Полученные МТ-подложки выдерживали в дистиллированной воде для удаления остатков растворителя, после высушивали при 120°C в течение 1 ч. После сушки МТ-подложки спекали в печи в воздушной атмосфере при $T = 1450^\circ\text{C}$ в течение 4 ч с температурной полкой на 350°C длительностью 1 ч для выгорания остаточного органического связующего; скорость нагрева и охлаждения $V_n = 250^\circ\text{C}/\text{ч}$. Для восстановления МТ-подложек использовалось программируемое спекание при температурах 600–1100°C со скоростью нагрева 350–400°C/ч и скоростью охлаждения 350–400°C/ч в атмосфере H₂/Ar. Параметры восстановления приведены в табл. 1.

С помощью метода погружения (dip-coating) на поверхность МТ-подложек состава NiO–YSZ наносили слои металлического Ni (размер частиц 60–70 нм). Скорости погружения и вытягивания составляли 100 и 150 мм/мин соответственно. Пасты для нанесения методом dip-coating были приготовлены согласно методике, представленной в работе [8]. Для приготовления никелевой пасты поливинилбутираль (PVB) и дибутилфосфат (DBF) растворяли в бутилгликоле и помещали в бисерную мельницу с мелющими телами (диаметр 1.2 мм). Затем добавляли порошок Ni и диспергировали при скорости вращения ротора

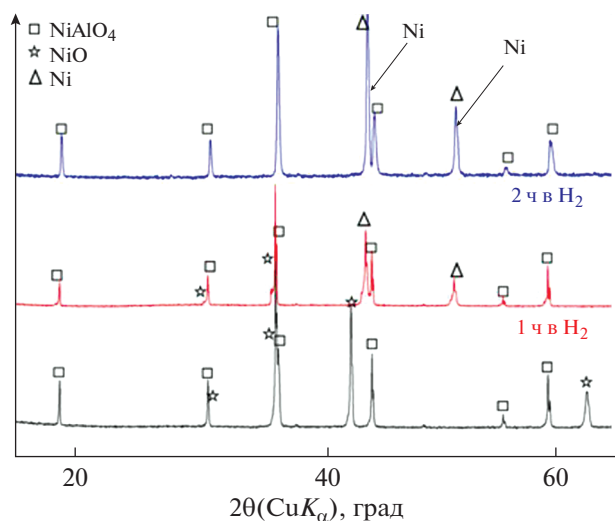


Рис. 1. Дифрактограммы МТ-подложек на основе NiO–Al₂O₃ до и после восстановления.

мельницы 4000 об/мин в течение 2 ч, после чего пасту отделяли от мелющих тел.

Восстановление МТ-подложек на основе композита NiO–YSZ с нанесенными на поверхность слоем Ni проводили в трубчатой печи с контролируемой атмосферой (смесь аргона и водорода) с варьированием параметров, представленных в табл. 1.

Определение пористости МТ-подложек до и после восстановления были проведены с помощью автоматического гелиевого пикнометра Ultrapyc 1200. Определение микротвердости МТ-подложки Ni–YSZ было осуществлено с использованием специальной установки Instron 5944 с одной колонкой с датчиком до 2 кН.

Определение фазового состава полученных соединений проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия), используя энергодисперсионный детектор Sol-X (Bruker, Германия) и высокоскоростной детектор Lynx-Eye (Bruker, Германия). Съемку осуществляли в диапазоне 10°–70° по 2θ с шагом 0.02°, время накопления сигнала 0.5 с. Фазовый анализ проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4+ (2011). Структуры исследуемых оксидов уточняли с помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда (программа DIFFRAC plus TOPAS 4.2).

Исследование морфологии МТ-подложек проводили с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (электронной микроскоп ТМ–1000; разрешающая способность 30 нм; ускоряющее напряжение 15 кВ).

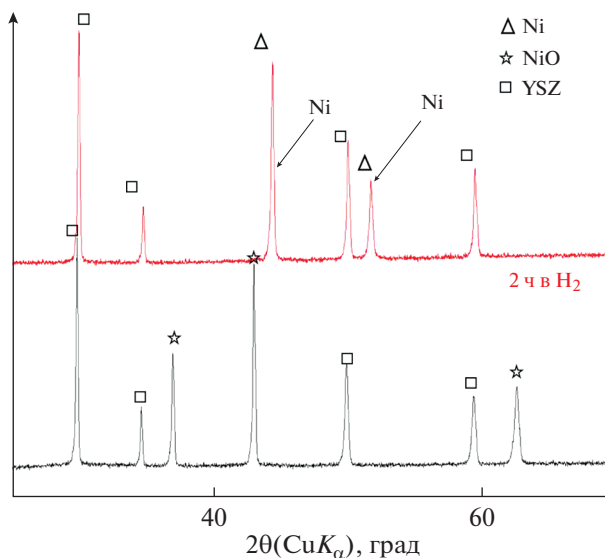


Рис. 2. Дифрактограммы МТ-подложек на основе NiO–YSZ до и после восстановления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования структуры и морфологии микротрубчатых подложек

В данной работе структурные исследования МТ-подложек до и после восстановления были проведены с помощью РФА. На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы МТ-подложек на основе композитов состава NiO–Al₂O₃ и NiO–YSZ соответственно. На дифрактограмме образца NiO–Al₂O₃ (рис. 1) после спекания при $T = 1450^\circ\text{C}$ на воздухе присутствуют рефлексы, характерные для фазы NiO и фазы NiAlO₄ со структурой шпинели. Для восстановления NiO в Ni подложки были выдержаны в восстановительной атмосфере (смесь Ar/H₂). В данной работе были подобраны параметры восстановления (температура, время выдержки в восстановительной атмосфере, скорость газового потока) МТ-подложек на основе рассматриваемых композитов (табл. 1). Результаты проведенного РФА (рис. 1) показывают, что после выдержки МТ-подложек состава NiO–Al₂O₃ в течение 1 ч в атмосфере H₂–Ar при $T = 600^\circ\text{C}$ (скорость газового потока (H₂–Ar) 50 мл/мин) наряду с рефлексами чистого никеля присутствуют также рефлексы, характеризующие фазу NiO. Однако после увеличения температуры и времени восстановления до 900°C и 2 ч, соответственно, происходит полное восстановление NiO до чистого никеля (рис. 1). Результаты РФА МТ-подложки состава NiO–YSZ до и после восстановления (температура 900°C и время выдержки 2 ч) представлены на рис. 2. На представленных дифрактограммах можно наблюдать наличие рефлексов, характеризующих фазы NiO и YSZ до

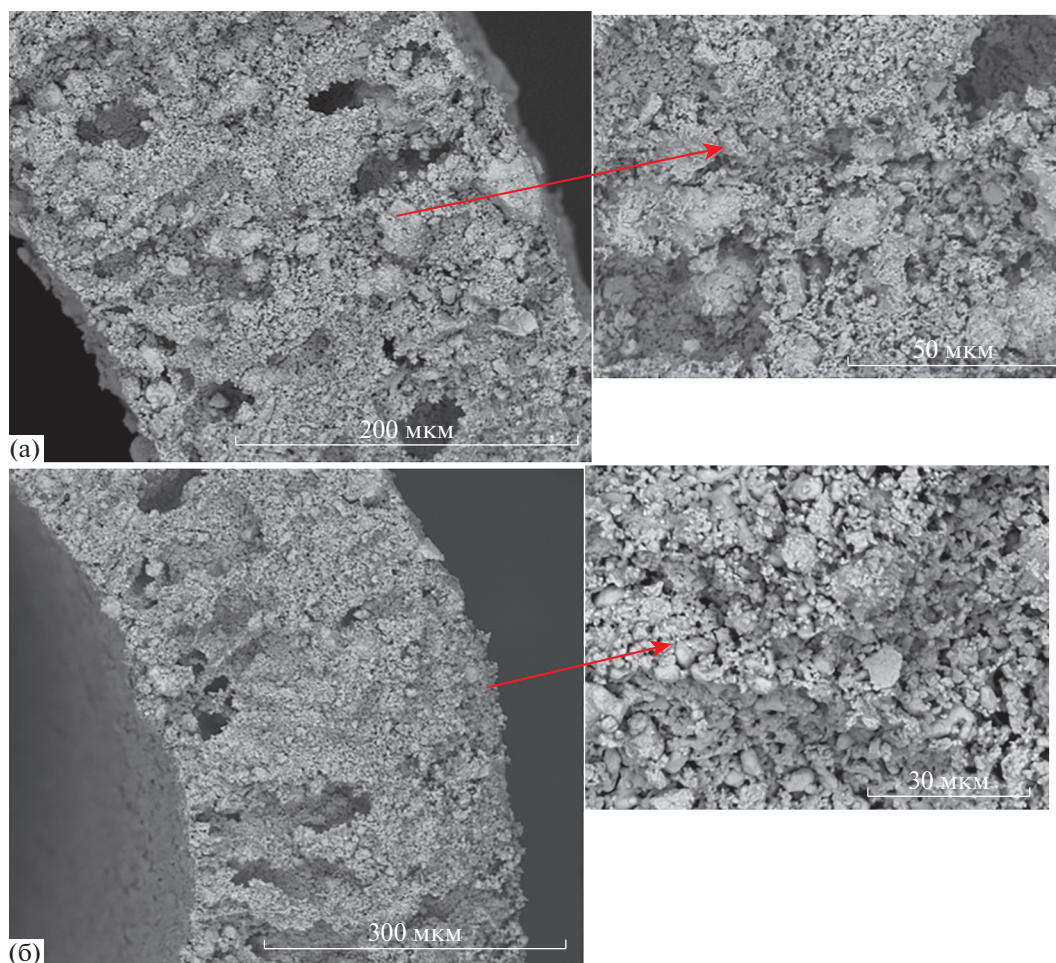


Рис. 3. Данные СЭМ МТ-подложки состава Ni–Al₂O₃ (слом поперечного сечения) после спекания на воздухе при $T = 1450^\circ\text{C}$ (а) и после восстановления (б).

восстановления и фазу Ni после восстановления. Можно сказать, что после спекания и восстановления МТ-подложек состава NiO–YSZ происходит образования двухфазной системы на основе Ni и YSZ.

Морфология и микроструктура МТ-подложек до и после восстановления были исследованы с помощью сканирующей электронной микроско-

пии. На рис. 3, 4 представлены микрофотографии МТ-подложек на основе NiO–Al₂O₃ и NiO–YSZ соответственно. На представленных микрофотографиях (рис. 3а) можно увидеть, что после спекания на воздухе при $T = 1450^\circ\text{C}$ МТ-подложки состава NiO–Al₂O₃ приобретают пористую рыхлую структуру: с внешней и внутренней стороны МТ-подложки наблюдаются поры размерами от 5 до 70 мкм. После восстановления в смеси H₂–Ar (50 мл/мин; 50/50) при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 2 ч пористость образца увеличивается (рис. 3б). Плотность образцов до и после восстановления была определена с помощью гелиевого пикнометра, результаты приведены в табл. 2. Пористость МТ-подложки на основе NiO–Al₂O₃ до и после восстановления составила 14 и 28% соответственно.

Согласно рис. 4а, после спекания при $T = 1450^\circ\text{C}$ на воздухе МТ-подложка на основе NiO–YSZ обладает специфической пористой пальцеобразной структурой (finger-like structure в англ. литературе): с внешней и внутренней сторо-

Таблица 2. Плотность МТ-подложек до и после восстановления

Образец	ρ , г/см ³	ρ_T , г/см ³	Пористость, %
NiO–YSZ	6.28	6.62	5
NiO–Al ₂ O ₃	4.98	5.31	14
Ni–YSZ (после восстановления)	6.06	7.42	18
Ni–Al ₂ O ₃ (после восстановления)	4.72	6.42	28

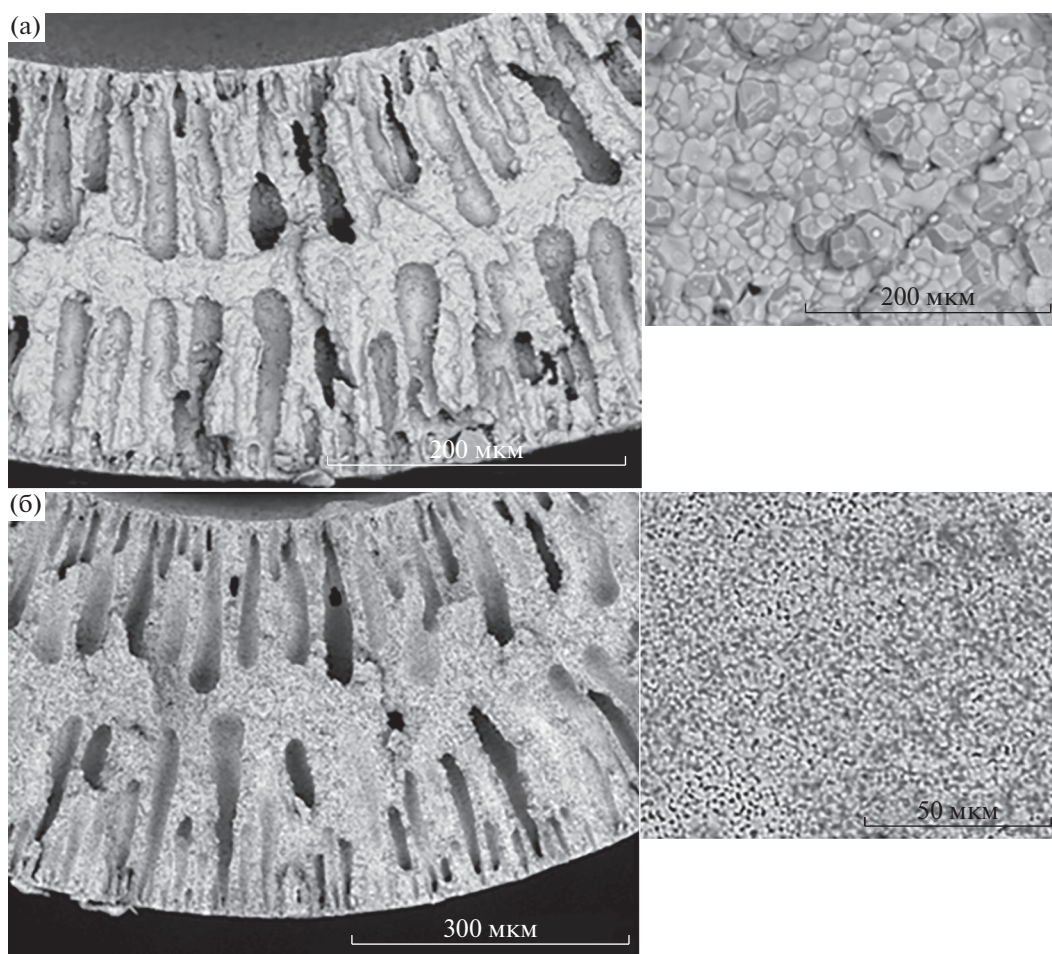


Рис. 4. Данные СЭМ МТ-подложки состава Ni–YSZ (слом поперечного сечения) после спекания на воздухе при $T = 1450^\circ\text{C}$ (а) и после восстановления (б).

ны МТ-подложки наблюдаются поры размерами 70–130 мкм. При этом из представленных данных можно также увидеть плотную блочную структуру с размером зерен около 2–3 мкм. После спекания на воздухе две фазы (NiO и YSZ) равномерно распределены в композите с четкими границами зерен. После восстановления в среде $\text{H}_2\text{--Ar}$ (50/50) со скоростью 50 мл/мин при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 2 ч (рис. 4б) пористость МТ-подложки увеличивается (появляются поры размером 5×10 мкм), что согласуется с работами [9, 10], в которых показано, что при восстановлении оксида никеля(II) до металлического никеля теряется около 40% объема с образованием высокой пористости. Тем не менее, необходимо отметить довольно высокую механическую прочность МТ-подложки Ni–YSZ. В данной работе были оценены механические свойства (в виде измерения микротвердости по Виккерсу) образца Ni–YSZ. При нагрузке 100 г значение микротвердости составило $956 \text{HV}_{0.1}$, при нагрузке 500 г – $786 \text{HV}_{0.5}$. Полученные результаты превышают значения микротвердости

при близких значениях нагрузки для образца Ni–YSZ, представленных в работе [11]. Пористость МТ-подложки на основе Ni–YSZ до и после восстановления составила 5 и 18%, соответственно, что существенно ниже, чем значения пористости для образца на основе NiO– Al_2O_3 . Таким образом, МТ-подложки на основе Ni–YSZ были выбраны для дальнейших экспериментов по нанесению никелевого слоя на поверхность.

*Получение газоплотного слоя Ni
на поверхности МТ-подложки
на основе NiO–YSZ*

С помощью метода погружения (dip-coating) на поверхность МТ-подложки состава NiO–YSZ были нанесены слои никеля (размер частиц 60–70 нм) в виде пасты, приготовленной по методике, которая описана в работе [8]. Далее полученные материалы выдерживались в восстановительной атмосфере с подбором оптимальных условий (температура, скорость газового потока (Ar/H_2),

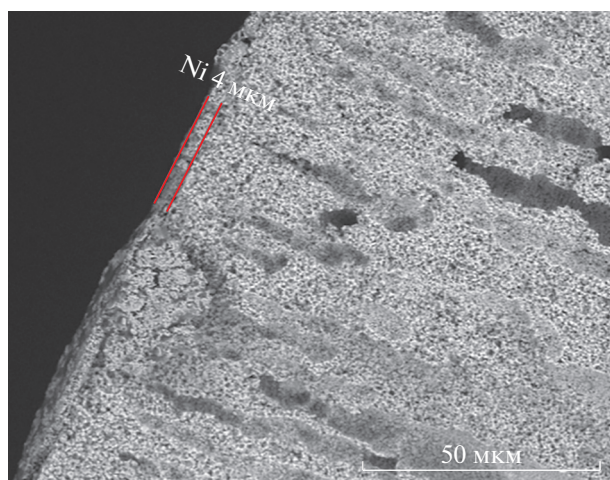


Рис. 5. Данные СЭМ МТ-мембраны на основе Ni–YSZ с нанесенным слоем Ni (наноразмерный) на поверхность с последующим восстановлением: $T = 600^\circ\text{C}$, $J(\text{H}_2\text{--Ar}) \sim 50$ мл/мин.

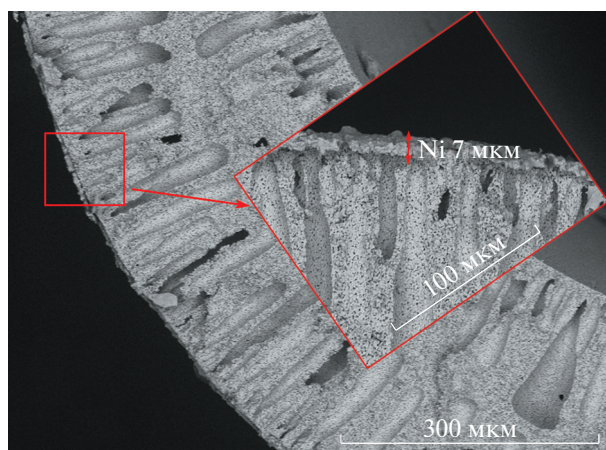


Рис. 6. Данные СЭМ МТ-мембраны на основе Ni–YSZ с нанесенным слоем Ni (наноразмерный) на поверхность с последующим восстановлением: $T = 1100^\circ\text{C}$, $J(\text{H}_2\text{--Ar}) \sim 100$ мл/мин.

время выдержки) для получения газоплотного слоя никеля на поверхности МТ-подложки.

На рис. 5 представлена микрофотография МТ-подложки Ni–YSZ с никелевым слоем на поверхности после восстановления при $T = 600^\circ\text{C}$, времени выдержки 2 ч и скорости газового потока (H_2/Ar) 50 мл/мин (табл. 1). Как можно увидеть, полученные мембраны имеют двухслойную структуру, то есть тонкий внешний слой Ni размером 4 мкм равномерно интегрирован в пористую подложку на основе Ni–YSZ с четкой границей раздела между двумя фазами. Тем не менее, при проведении экспериментов капиллярной дефектоскопии было определено, что слой Ni на поверхности МТ-подложки не является газоплотным. Из литературы известно, что значительное влияние на процесс восстановления NiO могут оказывать такие параметры, как расход и концентрация газа, температура, время выдержки [12]. В данной работе температура восстановления была существенно повышена в связи с тем, что наноразмерный никель начинает плавиться при температуре 1100°C [13]; скорость газового потока была увеличена до 100 мл/мин. На рис. 6 представлена микрофотография МТ-подложки Ni–YSZ с никелевым слоем на поверхности, полученная путем восстановления при $T = 1100^\circ\text{C}$ и скорости газового потока 100 мл/мин (табл. 1). Как можно увидеть из представленных микрофотографий, после восстановления МТ-подложка становится пористой, при этом образуется расплавленный плотный слой никеля на поверхности размером 6–7 мкм. По результатам капиллярной дефектоскопии на газонепроницаемость МТ-подложка Ni–YSZ с никелевым слоем на поверхности является газоплотной, и может быть

использована в дальнейших экспериментах по измерению водородной проницаемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с помощью метода фазовой инверсии были получены МТ-подложки состава NiO–Al₂O₃ и NiO–YSZ; проведено изучение их структурных и морфологических характеристик до и после восстановления с помощью РФА и СЭМ. В работе были определены оптимальные параметры (время выдержки, температура, скорость газового потока), при которых происходит полное восстановление МТ-подложек. Демонстрировано, что МТ-подложки на основе NiO–YSZ обладают наибольшими значениями плотности до и после восстановления, а также достаточной механической прочностью. В данной работе впервые были проведены эксперименты по получению селективного никелевого слоя на поверхности МТ-подложки состава NiO–YSZ с помощью метода погружения (dip-coating); подобраны параметры процесса восстановления (температура и время выдержки, скорость газового потока) для получения газоплотного никелевого слоя на поверхности МТ-подложки. Таким образом, полученные МТ-подложки на основе Ni–YSZ с никелевым слоем на поверхности обладают необходимыми характеристиками (оптимальная пористость и твердость, газоплотность никелевого слоя), и могут быть использованы в дальнейших экспериментах по измерению водородной проницаемости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500059-4) и (проект FWUS-2021-0001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chaubey, R., Sahu, S., James, O.O., and Maity, S., A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources, *Renew. Sustain Energy Rev.*, 2013, vol. 23, p. 443.
2. Tao, Z., Yan, L., Qiao, J., Wang, B., Zhang, L., and Zhang, J.A., Review of Advanced Proton-Conducting Materials for Hydrogen Separation, *Prog. Mater. Sci.*, 2015, vol. 74, p. 1.
3. Adhikari, S. and Fernando, S., Hydrogen Membrane Separation Techniques, *Industrial & Engineering Chem. Res.*, 2006, vol. 45, p. 875.
4. Ockwig, N.W. and Nenoff, T.M., Membranes for Hydrogen Separation, *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, p. 4078.
5. Chen, W., Hu, X., Wang, R., and Huang, Y., On the assembling of Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation, *Separat. and Purific. Technology*, 2010, vol. 72, p. 92.
6. Wang, M., Zhou, Y., Tan, X., Gao, J., and Liu, S., Nickel hollow fiber membranes for hydrogen separation from reformat gases and water gas shift reactions operated at high temperatures, *J. Membrane Sci.*, 2019, vol. 575, p. 89.
7. Shubnikova, E.V., Popov, M.P., Chizhik, S.A., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., The modeling of oxygen transport in MIEC oxide hollow fiber membranes, *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 372, p. 251.
8. Jesswein, J., Uebele, S., Dieterich, A., Keller, S., Hirth, T., and Schiestel, T., Influence of surface properties on the dip coating behavior of hollow fiber membranes, *J. Appl. Polymer Sci.*, 2017, vol. 135, p. 46163.
9. Ковалев, И.В., Мальбахова, И.А., Воробьев, А.М., Борисенко, Т.А., Попов, М.П., Матвиенко, А.А., Титков, А.И., Немудрый, А.П. Микротрубчатые мембраны для селективного получения кислорода и водорода. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 613. [Kovalev, V.I., Mal'bakhova, I.A., Vorob'ev, A.M., Borisenko, T.A., Popov, M.P., Matvienko, A.A., Titkov, A.I., and Nemudryi, A.P., Microtube Membranes for the Selective Synthesis of Oxygen and Hydrogen, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1019.]
10. Manukyan, K.V., Avetisyan, A.G., Shuck, C.E., Chatilyan, H.A., Rouvimov, S., Kharatyan, S.L., and Mukasyan, A.S., Nickel Oxide Reduction by Hydrogen: Kinetics and Structural Transformations, *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, no. 28, p. 16131.
11. Soydan, A., Akduman, O., Durgun, A., and Akdeniz, R., Evaluation of the sintering regime on the mechanical and physical properties of the NiO–YSZ anode support tubes, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 26933.
12. Kim, K.D., Oh, C.S., Kil, S.C., Wang, J.P., and Kim, Y.H., Preparation of Ni powders fabricated by various reductive gases, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, vol. 28, p. 162.
13. Bridges, D., Xu, R., and Hu, A., Microstructure and mechanical properties of Ni nanoparticle-bonded Inconel 718, *Materials & Design*, 2019, vol. 174, p. 107784.