

Неаддитивный рост каталитической активности нанопористой керамической мембраны, полученной самораспространяющимся высокотемпературным синтезом

В.И. Уваров, В.Э. Лорян, И.П. Боровинская

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

[*uvar@ism.ac.ru](mailto:uvar@ism.ac.ru)

В последнее десятилетие отмечается повышенный интерес к использованию мембранных технологий, особенно, к керамическим и металлокерамическим мембранам содержащих поры нанометрового и субнанометрового размера и обладающие высокой термической и химической стойкостью, а также повышенной механической прочностью [1].

Цель работы – формирование металлокерамических каталитически активных мембран методом СВС с восстановительной стадией в вакууме и выделением в ходе процесса в поверхностных слоях пор мембран каталитически активных наночастиц никеля и кобальта для генерирования водородсодержащего газа при высокоэффективной реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ без нанесения дорогостоящих каталитических слоев активных компонентов.

Исследован синтез новых наноструктурных пористых материалов (мембран) с восстановительной стадией на основе порошков сплава ПТЮ (95%Ni–5% Al)+Co₃O₄, методом СВС в режиме теплового взрыва в вакууме с улучшенными эксплуатационными свойствами для генерирования водородсодержащего газа. Для синтеза мембран порошки смешивали в шаровой мельнице с шарами из Al₂O₃ в течение 1 часа. Готовую шихту засыпали в графитовую разборную пресс-форму, имеющую технологические зазоры для откачки примесных газов и паров жидкой фазы, прессовали при давлении p=15 МПа, закрывали, помещали в вакуумную печь лабораторного стенда, и температуру шихты доводили до температуры самовоспламенения, далее происходило самопроизвольное горение шихты. Микроструктура излома и фазовый состав образцов, синтезированных из смеси на основе порошков сплав ПТЮ (95%Ni–5% Al)+Co₃O₄ представлены на рис. 1, 2 и 3. Видно, что в поверхностных слоях мембраны образовались nano частицы Ni и Co размером 10-20 нм (рис. 1).

Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали (рис. 2), что в процессе синтеза мембраны с восстановительной стадией, элементы Ni и Co образуют частицы сплава, расположенные на поверхности более крупных частиц γ -Al₂O₃. Размеры обнаруженных частиц Ni–Co составляют 10–20 нм. Определены размеры

открытых пор, полученных образцов керамических мембран с помощью ртутного поромера по ГОСТ 26849-86. Размеры пор составляли $2\div 3,5\mu\text{м}$.

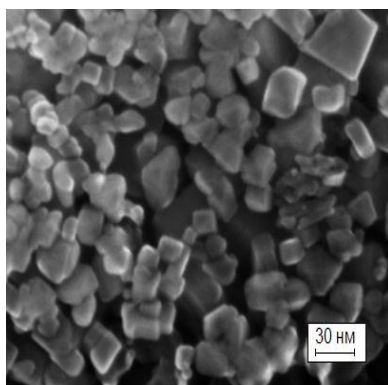


Рис. 1. Микроструктура синтезированного материала.

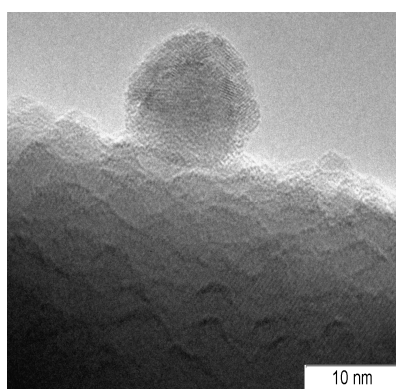


Рис. 2. Результаты просвечивающей электронной микроскопии.

Величина открытых пор – это эквивалентный гидравлический диаметр канала, по которому движется флюид (газ или жидкость).

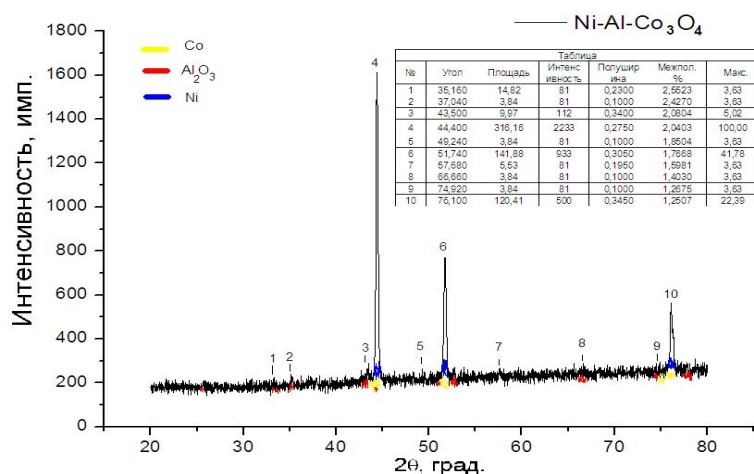


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа.

Общая пористость образцов, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляла 42%, из нее открытая пористость составляла 92%. Фазовый анализ образцов, проведенный на дифрактометре ДРОН-3м, показал наличие фаз Ni, Co и Al₂O₃.

Испытание каталитической активности и проницаемости проводилось на оригинальных лабораторных каталитических установках с использованием трубчатой и дисковой мембранах, описанных в [2]. Анализ газообразных продуктов осуществлялся методом газовой хроматографии и ИК-спектроскопии в режиме «on-line» с помощью газового хроматографа «LXM-80» и газоанализатора «Riken-Keiku». На изготовленном конверторе была исследована реакция углекислотно-паровой конверсии метана в синтез-газ:



Результаты углекислотного риформинга метана показаны на рис. 4. Процесс проводился на металлокерамических мембранах, синтезированных методом СВС с восстановительной стадией из смеси порошков сплава ПТЮ + Co₃O₄, с последующим сравнением с мембранами, синтезированными из металлических порошков Ni-Co-Al с дальнейшим нанесением на них дорогостоящего каталитического слоя активного компонента палладия. Состав исходной газовой смеси составлял CH₄/CO₂ = 1, скорость подачи парогазовой смеси V_{газ} = 40л/ч.

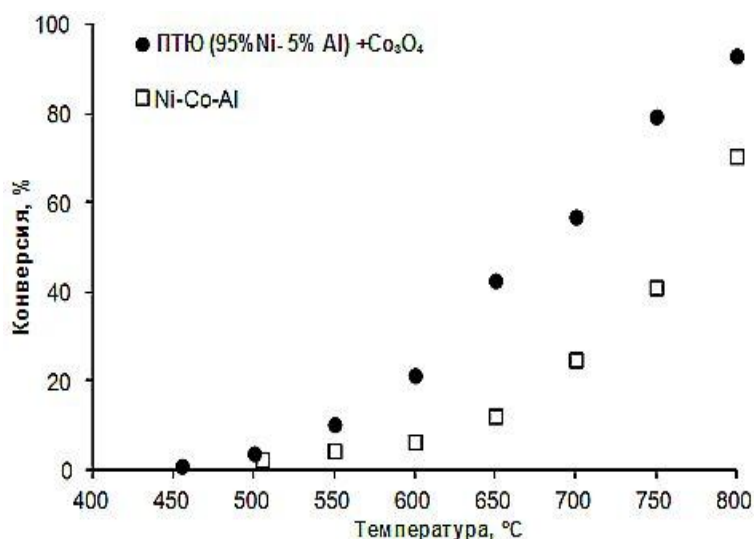


Рис. 4. Результаты углекислотного риформинга метана.

Обнаружен неаддитивный рост каталитической активности нанопористой керамической мембраны с восстановительной стадией ПТЮ (95%Ni-5%Al) + Co₃O₄, которая составляла 95% и значительно превышает значения конверсии на мембранах, синтезированными из металлических порошков Ni-Co-Al и содержащие дорогостоящие каталитические слои активного компонента (палладий). Также, на базе синтезированных мембран был

разработан и испытан лабораторный макет энергетической установки по выработке электроэнергии, в которой использован твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ), интегрированный с мембранно-каталитическим конвертером топлива (рис. 5).



Рис. 5. Лабораторный макет энергетической установки.

В процессе испытаний станции была достигнута мощность по выработке электроэнергии 70 Вт, что соответствует плотности тока около 300 mA/cm^2 и плотности мощности более 150 мВт/см^2 . Были достигнуты высокие массогабаритные характеристики батареи элементов: удельный объем 3,3 л/кВт и 1,6 кг/кВт.

Литература

- [1] Наноматериалы: свойства и перспективные приложения, под ред. члена-корр. РАН А.Б. Ярославцева, Научный мир, Москва, 2014, стр. 456.
- [2] В.И. Уваров, И.П. Боровинская, М.В. Цодиков, В.В. Тепляков и др., Кинет. и Катал., 47, 1, (2006) 29-39.