

2. Ramakrishnan, S. Liquid smoke: product of hardwood pyrolysis / S. Ramakrishnan, P. Moeller // Fuel Chemistry Division Preprints. – Vol. 47. – №2. – С. 366-367.
3. Sumarokov, V.P. Chemistry and technology of processing of wood resins / V.P. Sumarokov. – M-L: Goslesbumizdat. – 1953. – 238 p.
4. Uvarov, I.P. Wood resins (synthetic products based on forest chemical phenols) / I.P. Uvarov, L.V. Gordon. – Moscow: Gosle-sbumizdat. – 1962. – 84 p.
5. Suvi, H. Analysis of the top phase fraction of wood pyrolysis liquids / H. Suvi. – Jyväskylä. – 2004. – 76 с.

УДК 546.98; 661.965

С.Н. Болотин, П.Д. Пушанкина, Г.А. Андреев, И.С. Петриев
Кубанский государственный университет
Краснодар, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ С СЕРЕБРОМ

Аннотация. Разработан способ магнетронного напыления пленок металлических сплавов с образованием сплава из чистых компонентов мишени в процессе напыления. Разработаны способ модификации поверхности палладий содержащих мембран путем формирования на их поверхности высокодисперсного слоя палладиевого переносчика водорода.

S.N. Bolotin, P.D. Pushankina, G.A. Andreev, I.S. Petriyev
Kuban State University
Krasnodar, Russia

PRODUCTION OF MEMBRANES FOR HYDROGEN ENERGY BASED ON PALLADIUM AND SILVER ALLOYS

Abstract. A method has been developed for magnetron sputtering of metal alloy films with the formation of an alloy from pure target components during sputtering. A method has been developed for modifying the surface of palladium-containing membranes by forming a highly dispersed layer of a palladium hydrogen carrier on their surface.

В настоящее время ископаемые виды топлива (нефть, уголь и природный газ) являются основными источниками энергии в мире.

Однако при использовании ископаемого топлива образуются различные загрязнители окружающей среды, включая золу, микроэлементы металлов, радиоактивные частицы, токсичные газы, парниковые газы. Среди них парниковый эффект является главной проблемой для всей планеты.

Водородная энергетика в настоящее время является одной из наиболее перспективных альтернатив ископаемому топливу. Водород может быть получен как путем электролиза воды с использованием чистых/устойчивых источников энергии, так и из ископаемого топлива. Водород, получаемый из ископаемого топлива, обычно является компонентом газовой смеси, содержащей кроме него оксиды углерода, серы, азота и другие [1]. Поэтому необходимо выделять и очищать H_2 из этих смесей с помощью малозатратных, простых, энергоэффективных технологий.

На сегодняшний день палладий является наиболее изученным металлом для изготовления H_2 -селективных мембран [2]. В настоящее время основные усилия направлены на снижение стоимости мембран из палладия, повышение их механической прочности, срока службы и воспроизводимости изготовления.

Целью данной работы было получение устойчивых к длительному использованию палладий содержащих сплавов. Для достижения решались следующие задачи:

1. Разработка способа магнетронного напыления пленок металлических сплавов с образованием сплава из чистых компонентов мишени в процессе напыления.

2. Разработка способов модификации поверхности палладий содержащих мембран путем формирования на их поверхности высокодисперсного слоя палладиевого переносчика водорода.

Основой для разработки материала диффузионного фильтра водорода явились сплавы системы палладий-серебро, в которых проницаемость водорода изменяется по экстремальному закону и достигает максимума при содержании серебра 15-25 %. Концентрационная дилатация, увеличение объема мембраны в результате растворения в ней водорода, может привести к возникновению концентрационных напряжений и разгерметизации мембран.

Нами разработана мишень для магнетронного напыления пленок сплавов металлов состоящая из слоя в виде металлической пластины, с которым соединен рабочий распыляемый слой. При этом твердые металлические пластины, составляющие пакет мишени, выполнены из тонких пластин химически чистых металлов компонентов

напыляемого сплава и механически соединены по сплошной поверхности с помощью контактной прижимной пластины с одной стороны и контактного прижимного кольца с другой, при этом число пластин в пакете равно числу компонентов сплава, а наиболее дальняя от области магнетронного разряда пластина выполнена из сплошного металла, доля которого, как компонента сплава, минимальна, остальные же пластины перфорированы большим количеством отверстий малого диаметра, таким образом, чтобы соотношение площадей металлических поверхностей открытых действию магнетронного разряда соответствовало соотношению массовых долей компонентов в сплаве.

Для получения пленки с содержанием серебра 23 %, являющимся оптимальным по водородопроницаемости и механическим свойствам [3], использовали мишень с соотношением площадей $S(\text{Ag})/S(\text{Pd}) = 20,8/79,2$. В результате напыления в течении 40 мин получен образец толщиной 1,1 мкм, по результатам определения химического состава содержание серебра в образце составило $23,2 \pm 0,7$ %.

Нами разработаны методы модифицирования поверхности пленок сплава Pd–23%Ag с целью увеличения показателя водородопроницаемости и получения палладий содержащих покрытий типа нанозвезд и наноцветков. Модифицирующие покрытия были синтезированы методом электролитического осаждения при пониженной плотности тока по сравнению с классическими методами [4].

Низкие плотности тока влияют на образование модификаторов поверхности с пентагональной структурой. Низкая скорость осаждения частиц Pd и Ag на тонкой пленке палладий-серебро позволяет им выстраиваться в четко определенные структуры (рис. 1, 2), вероятно, из-за свойств используемого поверхностно-активного вещества.

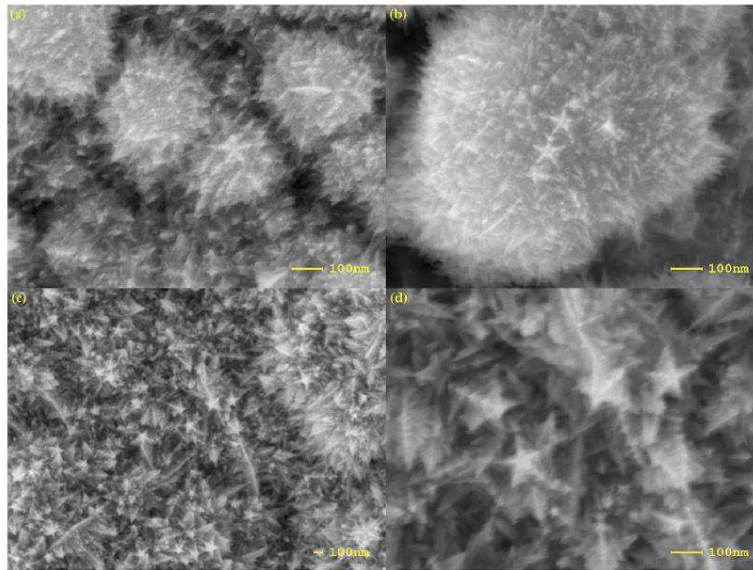


Рис. 1 - Микрофотографии мембран Pd–Ag с модифицированной поверхностью типа нанозвезды после электролитического осаждения, проведенного в течение 5 мин (а), 15 мин (b) и 25 мин (с, d).

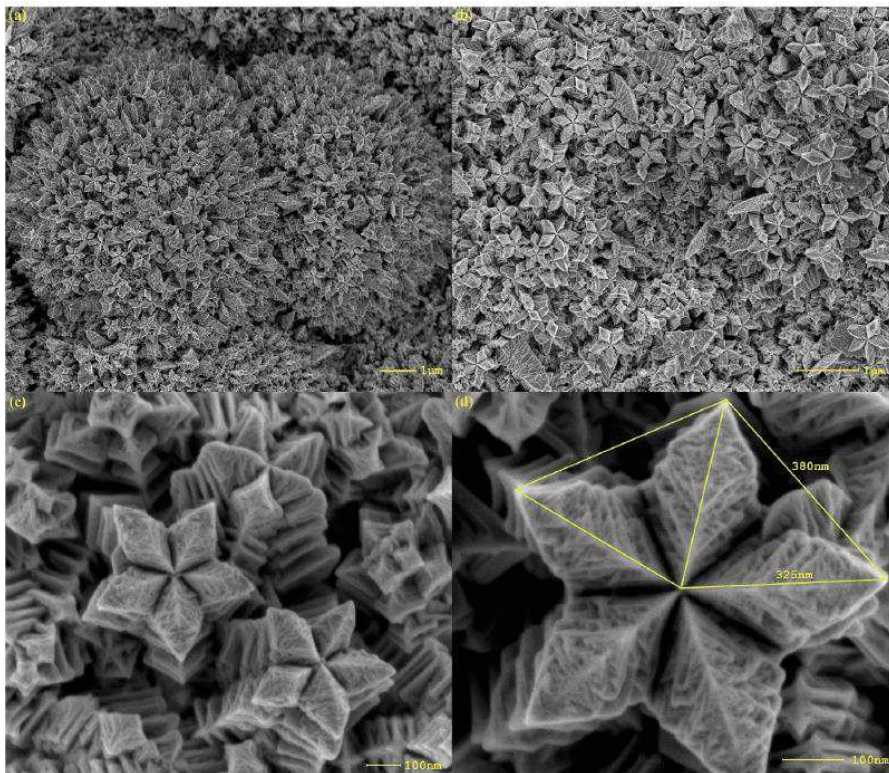


Рис. 2 - Микрофотографии поверхности мембран, модифицированных методом нанозвезд, при увеличениях: ×20 000 (а), ×35 000 (b), ×100 000 (с) и ×350 000 (d).

Разработанные методы модификации палладий содержащих мембран позволяют создавать палладиевые наноструктуры не только с четко определенной структурой поверхности, но и с морфологией, недостижимой другими подходами. Модификация поверхности мембраны позволяет измерять проницаемость в диапазоне температур до 100 °С. Мембраны, модифицированные пентагонально разветвленными кристаллитами типа «наноцветок» и «нанозвезда», имеют поток водорода до 0,008 моль·с⁻¹·м⁻² и до 0,01 моль·с⁻¹·м⁻² при давлении 0,3 МПа в области низких температур (<100 °С).

Поток водорода для мембран, модифицированных такими покрытиями, в два раза больше, чем поток водорода через мембраны, модифицированные классическим методом палладиевой черни, несмотря на то, что последний, несколько более развит. Вклад в повышение активности и, следовательно, в увеличение скорости проницаемости водорода через мембрану, находящуюся в стадии ограничения поверхности поверхностными эффектами, вносит не только увеличение площади поверхности, но и характеристики структурной организации мембрано-модифицирующего слоя. [5]

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20068.

Список использованных источников

1. Tao, Z., Yan, L., Qiao, J., Wang, B., Zhang, L., & Zhang, J. A review of advanced proton-conducting materials for hydrogen separation // Progress in Materials Science. 2015. V. 74, P. 1–50.
2. Weijian Wang, Gianni Olguin, Dachamir Hotza, Majid Ali Seelro, Weng Fud Yuan Gao, Guozhao Ji. Inorganic membranes for in-situ separation of hydrogen and enhancement of hydrogen production from thermochemical reactions // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022, V. 160. N 112124
3. Patent 6086729 US. Method of manufacturing thin metal membranes / Bredesen R., Klette H.
4. Petriev, I.S., Bolotin, S.N., Frolov, V.Y., Baryshev, M.G. Synthesis and Gas-Transport Parameters of Membranes Modified by Star-Shaped Palladium Nanocrystallites // Doklady Physics, 2019. V. 64(5). P. 210–213
5. Petriev I., Pushankina P., Bolotin S., Lutsenko I., Kukueva E., Baryshev M. The influence of modifying nanoflower and nanostar type Pd coatings on low temperature hydrogen permeability through Pd-containing membranes J. Membr. Sci. 2021. V. 620. N 118894