



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА

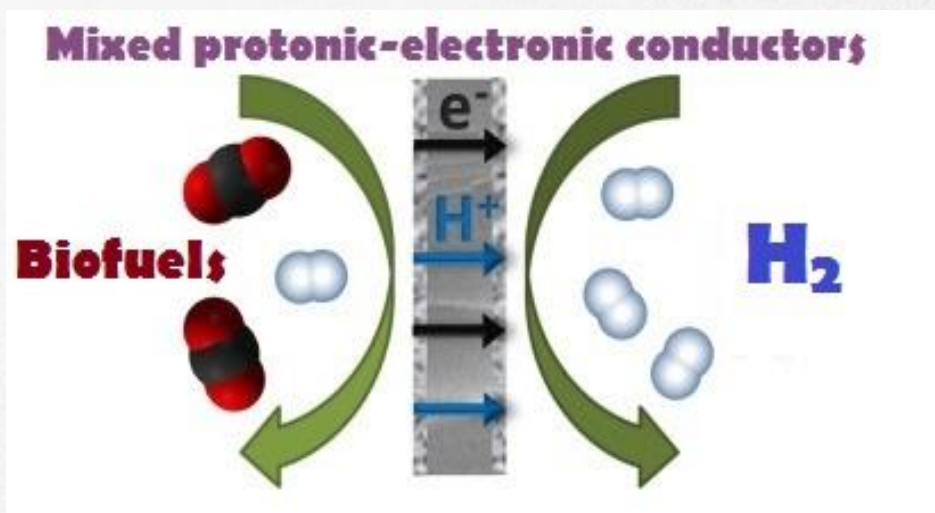
Нанокмпозитные протонпроводящие материалы для создания эффективных каталитических мембранных реакторов: структурные и транспортные характеристики

Скрябин П.И., Беспалко Ю.Н., Еремеев Н.Ф., Садыков В.А.



Новосибирск, 2020

Протонная проводимость



Требования:

- Высокая проводимость
- Химическая устойчивость к парам воды и CO₂, CO, H₂S
- Механическая устойчивость
- Спекаемость
- Высокая подвижность кислорода и протонов в объёме и на поверхности оксида

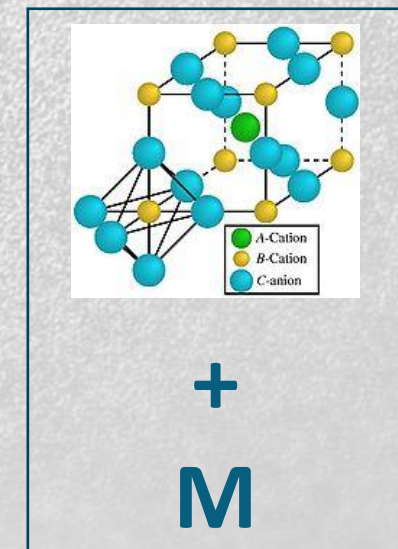
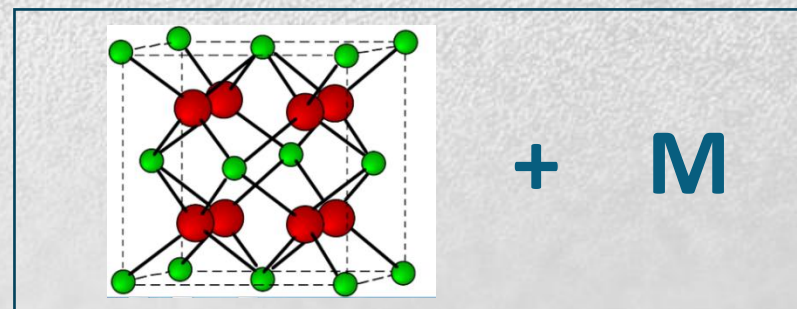
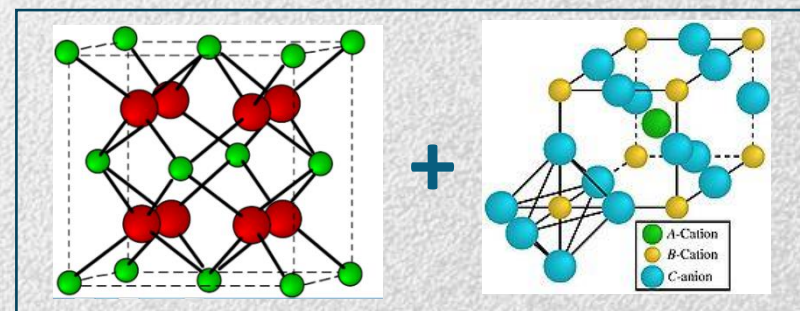
Решение: – создание нанокompозитных материалов

Внедрение протонов (система Крегера-Винка):

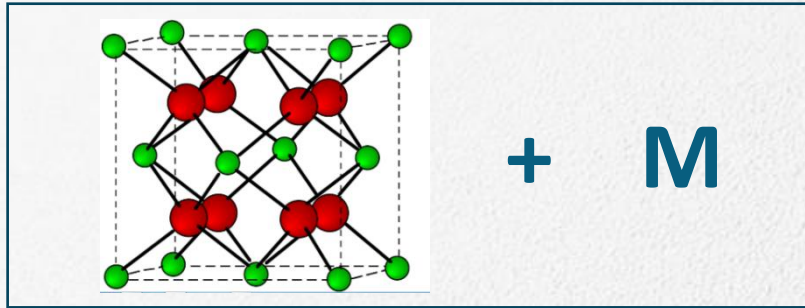
- $H_2O_{(g)} + V_O^{\cdot\cdot} + O_O^X \leftrightarrow 2OH_O^{\cdot}$
- $H_{2(g)} + 2O_O^X \leftrightarrow 2OH_O^{\cdot} + 2e^-$

Применение:

- Мембраны, селективно пропускающие водород для мембранных реакторов
- Протон-проводящие топливные элементы



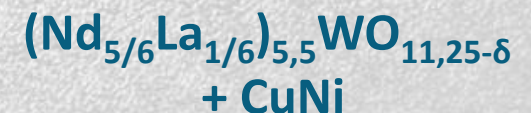
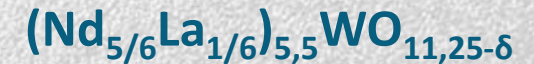
Подходы к выбору материалов



1. Материал со смешанной протонной и электронной проводимостью
2. Есть возможность допирования по двум положениям
3. Значения проводимости достигают $\sigma_{\text{TOT}} \approx 1-2 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$



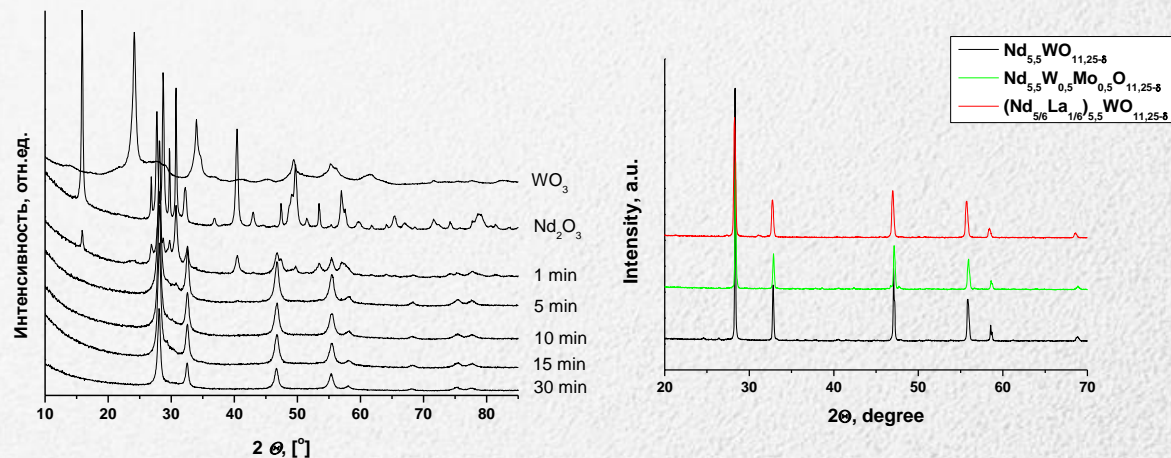
Происходит увеличение протонной проводимости при сохранении структуры флюорита!



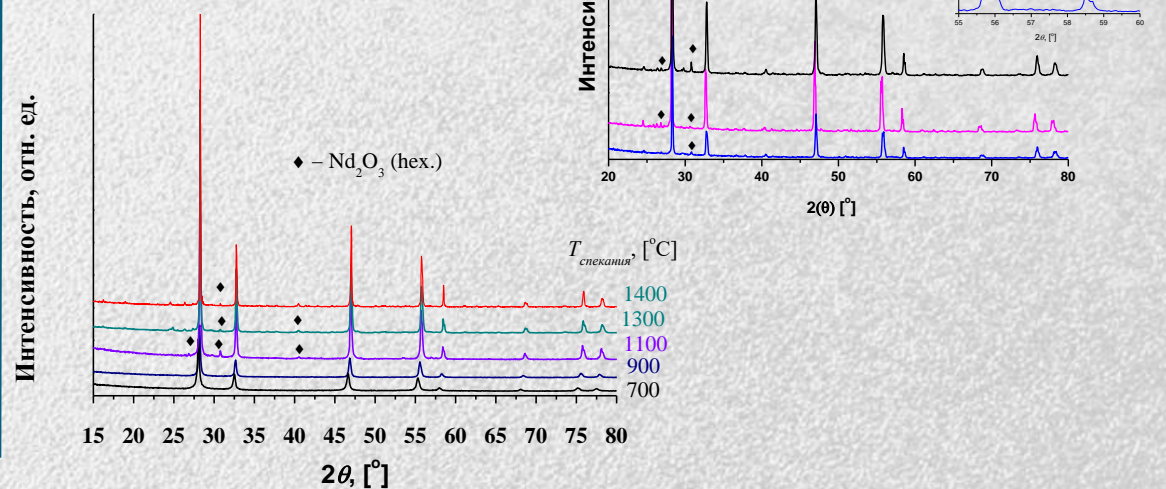
Создание нанокompозитов со сплавом никеля-меди приводит к повышению общей проводимости материала за счет увеличения электронной проводимости

Получение сложных оксидов и сплава NiCu

Механохимическая активация



Метод Пекини



Модификация метода Пекини для получения сплава

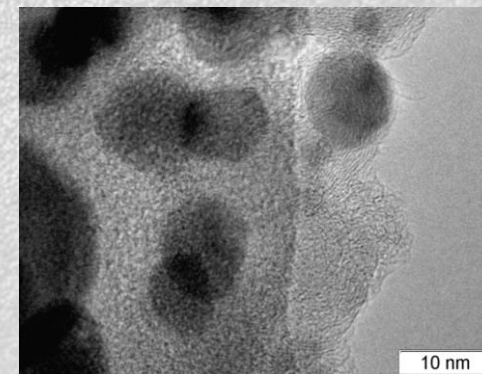
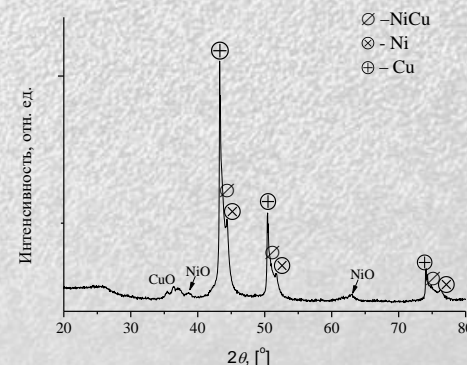


Раствор нитратов металлов в воде, смешанный с раствором лимонной кислоты в этиленгликоле

Образование ксерогеля

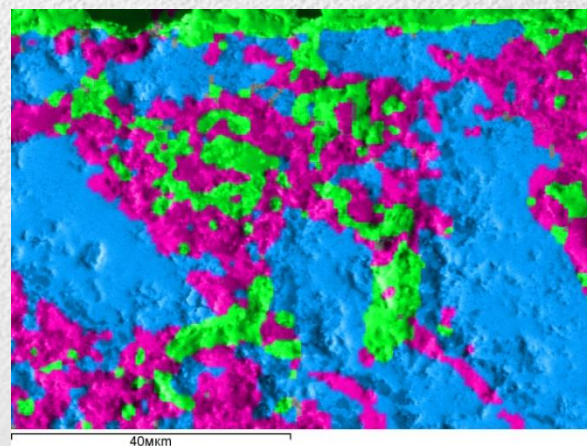
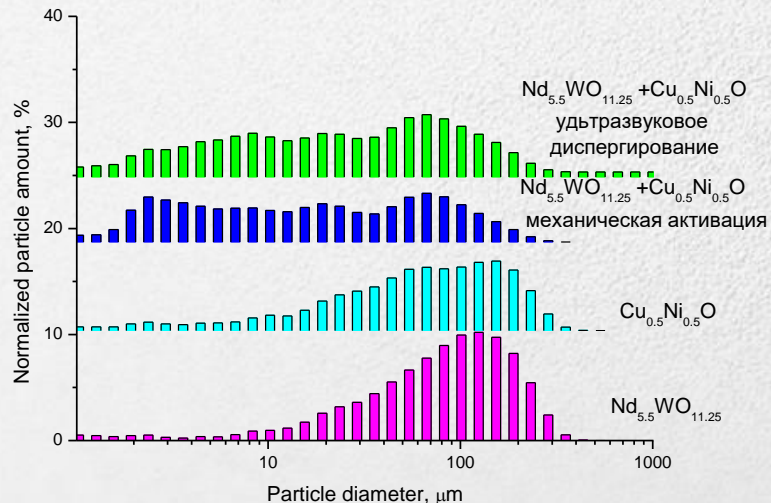
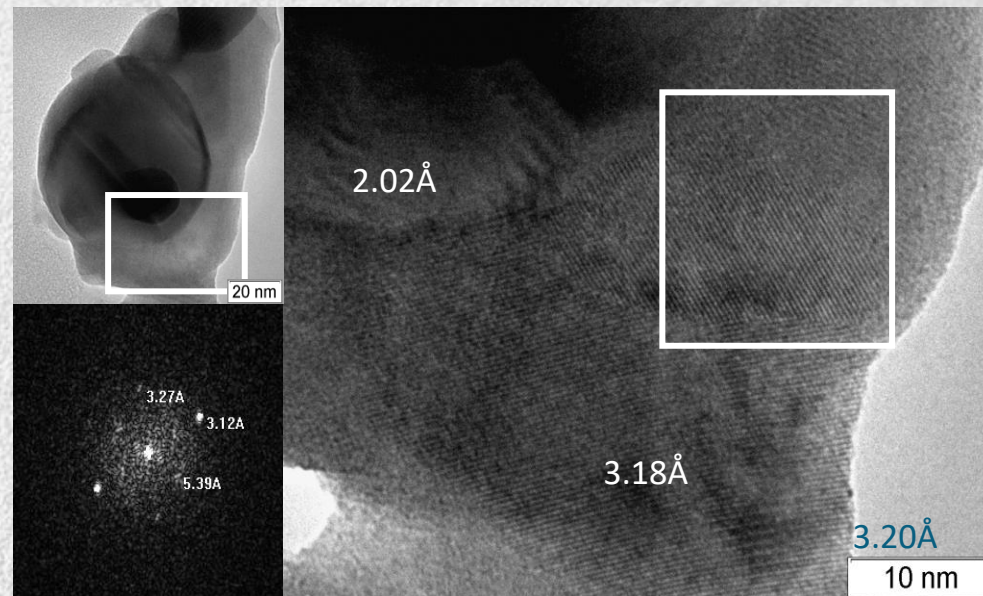
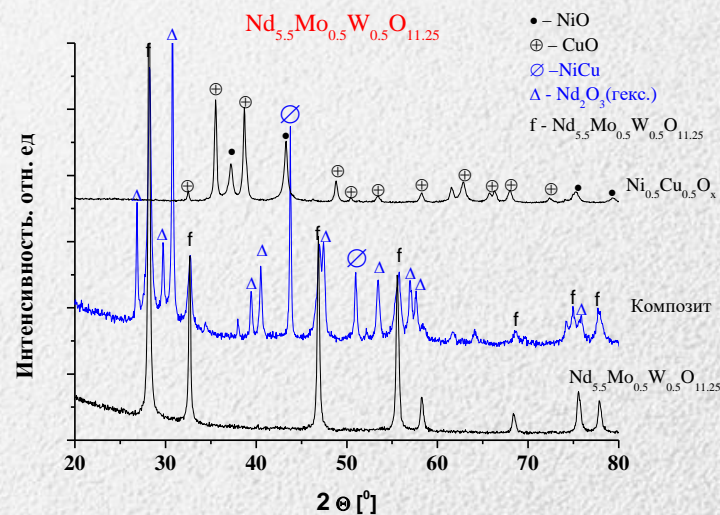
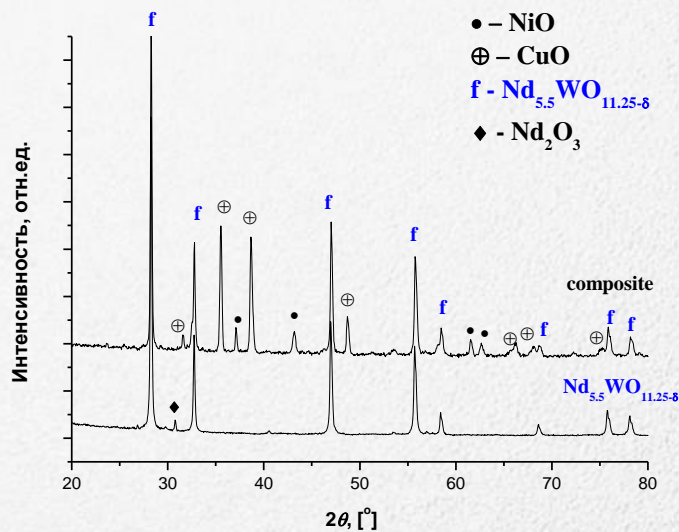
Коксовый предшественник

Сплав NiCu

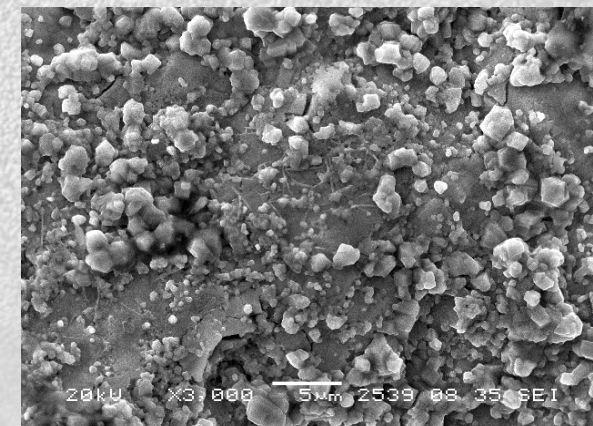


Получение нанокompозитов

Механохимическая активация и горячее прессование в среде Ar T = 1100°C, 50 МПа



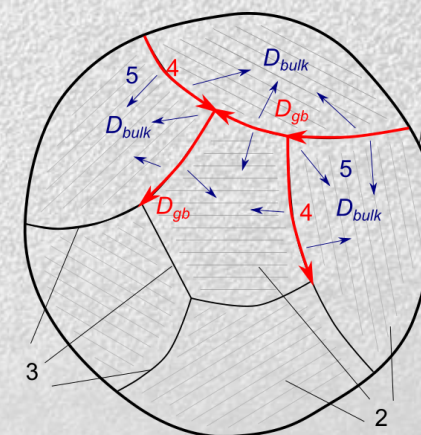
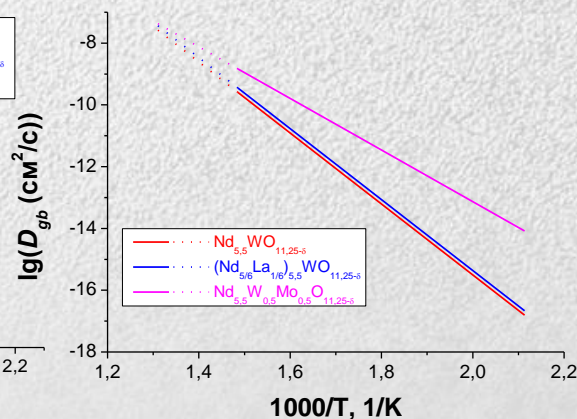
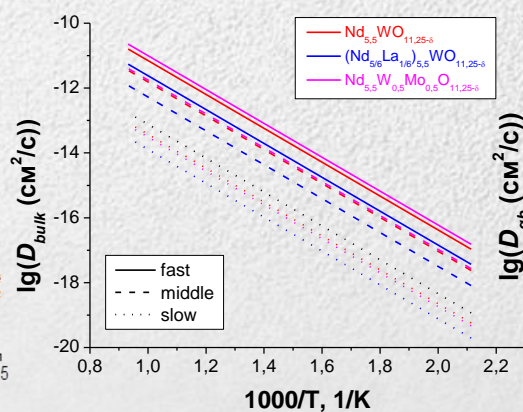
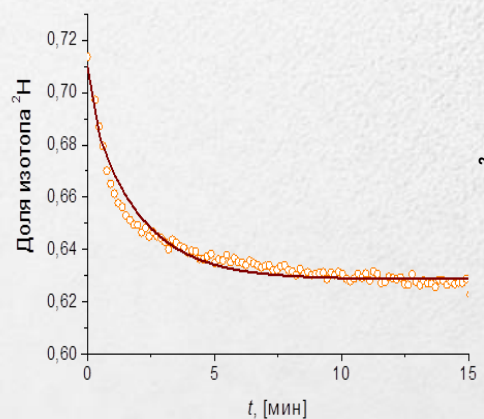
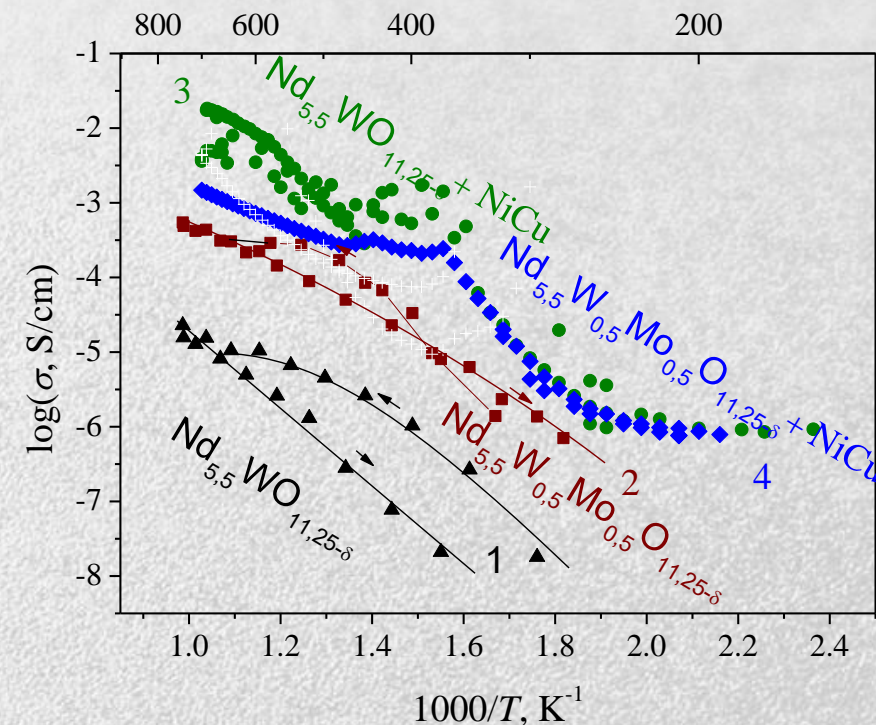
Карта элементов:
Синий: Nd+W
Красный: Ni
Зеленый: Cu



Проводимость и кислородная подвижность

$T, ^\circ\text{C}$

Образец	Атмосфера	Температурный диапазон, $^\circ\text{C}$	E_a , кДж/моль	Проводимость при 740°C , См/см
$\text{Nd}_{5,5}\text{WO}_{11,25}$	сухая	370-560	120 ± 3	$2 \cdot 10^{-5}$
		560-740	80 ± 2	
	влажная	370-560	124 ± 4	$7 \cdot 10^{-5}$
		560-740	79 ± 3	
$(\text{Nd}_{5/6}\text{La}_{1/6})_{5,5}\text{WO}_{11,25}$	сухая	280-470	78 ± 3	$2 \cdot 10^{-4}$
		470-740	108 ± 4	
	влажная	220-470	73 ± 3	$3 \cdot 10^{-4}$
		470-790	84 ± 3	
$\text{Nd}_{5,5}\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{11,25}$	сухая	280-470	61 ± 4	$5 \cdot 10^{-4}$
		470-740	82 ± 3	
	влажная	180-440	54 ± 3	$8 \cdot 10^{-4}$
		440-800	79 ± 4	

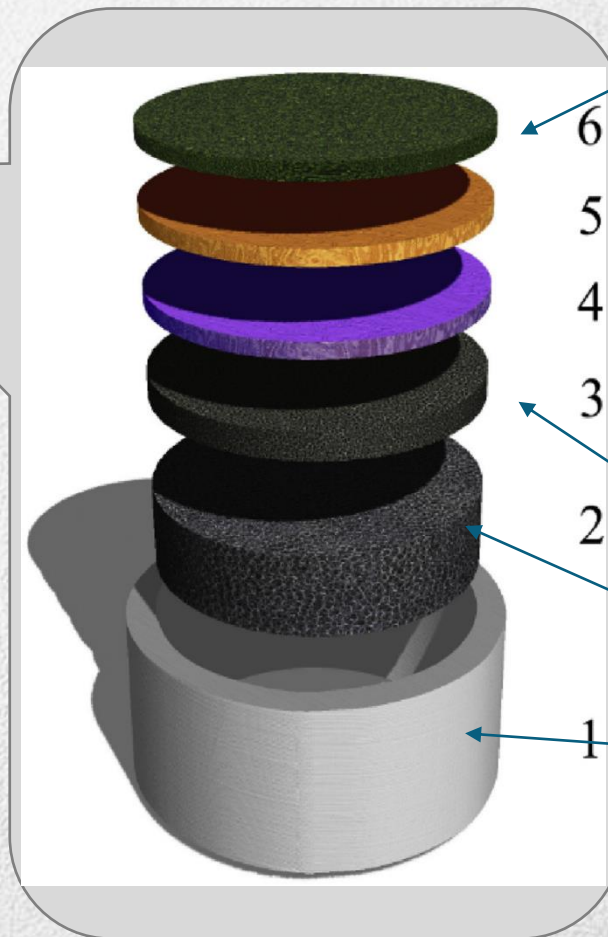
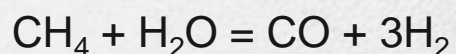
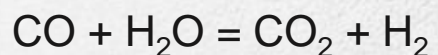
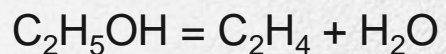
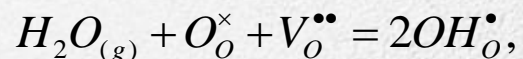
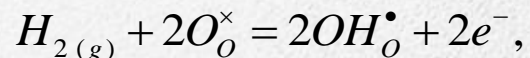


- 1 – частица,
- 2 – домены,
- 3 – граница раздела,
- 4 – диффузия по границам (красные стрелки),
- 5 – объемная диффузия (синие стрелки).

Создание и тестирование мембраны



Паровая конверсия этанола



6. Пористый каталитический слой 5 wt.% Ni+1 wt. % Ru/ $\text{Sm}_{0.15}\text{Pr}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$

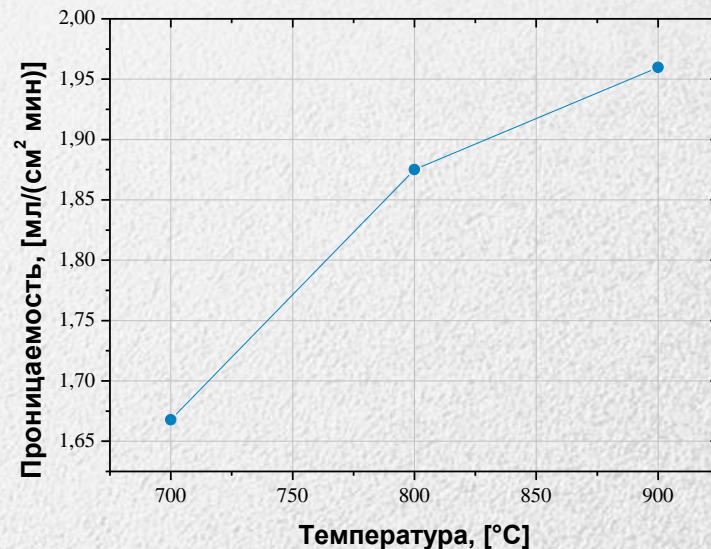
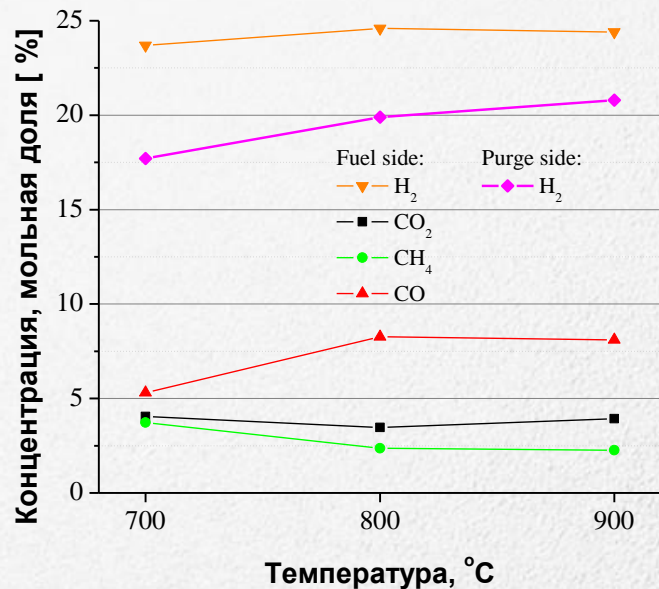
4,5. Пористый и газоплотный функциональный слой нанокompозита $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25} + \text{NiCu}$

3. тонкий Ni-Al прессованный слой

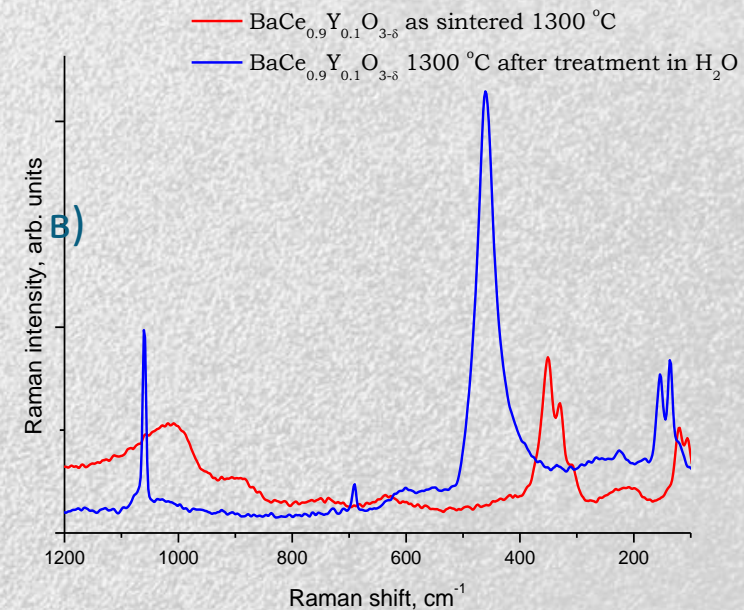
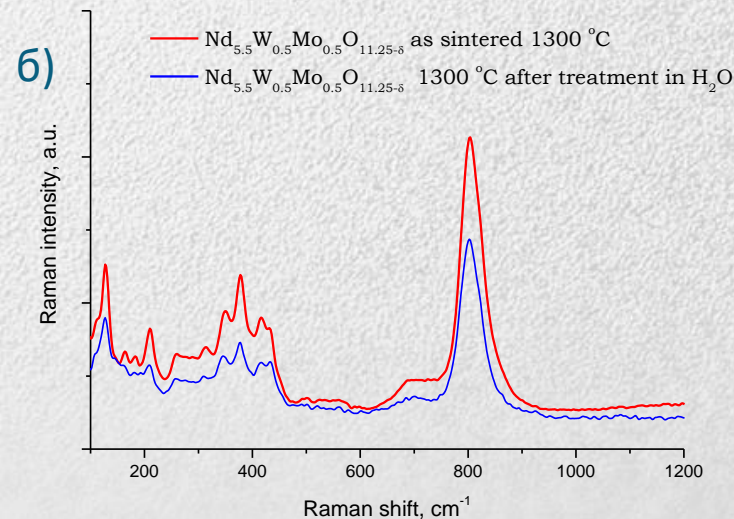
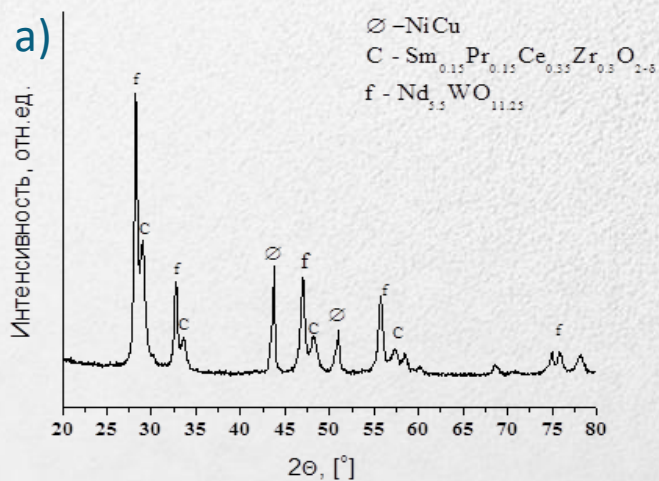
2. Ni/Al макропористая пеноподложка

1. Шайба из нержавеющей стали

Результаты тестирования



Показана высокая селективность мембраны. Достигнута скорость потока протонов через мембрану – 2–5 мл H₂/(см²мин), что пригодно для коммерческого применения



Данные РФА (а) и ИК-спектроскопии (б) показывают незначительные изменения структуры после тестов, в отличие от известных ранее материалов (в).

Выводы

1. Разными методами синтезированы однофазные образцы вольфраматов неодима, в том числе допированные молибденом и лантаном со структурой флюорита. Установлено, что проведение мех. активация в течение 20 минут оптимально для формирования требуемой структуры.
2. Разработана методика синтеза сплава никеля-меди, которая позволяет получать порошок сплава, состоящий из практически сферических частиц со средним размером 15нм.
3. Получены нанокompозитные материалы на основе вольфраматов неодима со сплавом никеля-меди. Данные РФА и энергодисперсионной спектроскопии подтверждают формирование композита без образования новых фаз.
4. Охарактеризованы транспортные свойства полученных материалов. Показана высокая подвижность атомов кислорода как в объеме так и на поверхности. Для оксидов показано наличие трех каналов для диффузии атомов кислорода в объеме. Частичное замещение W на Mo приводит к изменению величины проводимости, кроме того, значения проводимости для полученных композитов значительно увеличиваются.
5. Полученные материалы использовались для создания тестовой мембраны для исследования в реакции паровой конверсии этанола. Показана высокая селективность мембраны по водороду, достигнута скорость потока протонов через мембрану до 2-5мл/(см²мин), что превосходит приводимые в литературе значения и представляет интерес с точки зрения практического применения. После проведения тестов деградации материалов мембран не наблюдается.