

# ГАЗОСЕЛЕКТИВНЫЕ МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

**Петухов Д. И.<sup>а,1</sup>, Булдаков Д. А.<sup>а</sup>, Азиев Р. В.<sup>а</sup>, Елисеев А. А.<sup>а</sup>**

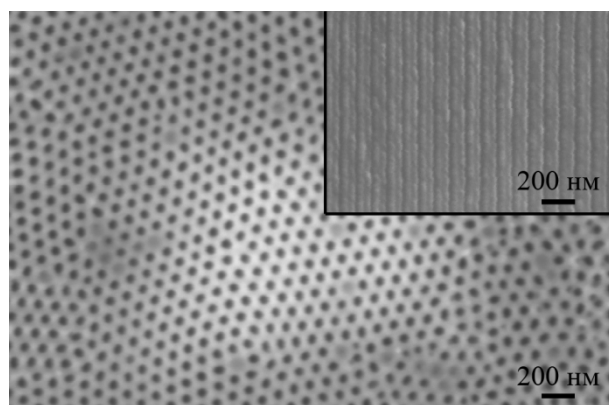
*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова*

<sup>1</sup> - [petukhov@inorg.chem.msu.ru](mailto:petukhov@inorg.chem.msu.ru)

Одно из важнейших направлений современной технологии связано с проблемами селективного разделения компонентов газовых и жидкостных смесей, а также разработки методов их очистки от примесей (фильтрации). Керамические мембраны обладают рядом преимуществ перед полимерными: высокой термической стабильностью (могут применяться вплоть до температуры 800°C), химической инертностью, высокой механической прочностью, а значит, и большим сроком службы. Кроме того, на керамическую мембрану можно легко нанести каталитически активные частицы и создать, таким образом, мембранный катализатор.

В настоящее время существуют различные способы получения пористых керамических мембран: керамический метод (спекание порошков), золь-гель технология, осаждение из газовой фазы, а также различные сочетания этих методов. Однако, существующие сегодня технологии получения керамических мембран не позволяют целенаправленно создавать мембраны с заданным размером пор и их узким распределением по размерам. Кроме того, как правило, мембраны, получаемые традиционными методами, содержат трехмерную структуру открытых пор, обладающих большой извилистостью, что не позволяет получать высокие значения проницаемости. С данной точки зрения перспективным материалом для создания газоселективных мембран является анодный оксид алюминия, который обладает рядом уникальных свойств, как то, узкое распределение пор по размерам, малая извилистость пор, а также возможность варьирования параметров пористой структуры в зависимости от условий получения. Целью данной работы было изучение возможности применения пленок анодного оксида алюминия в качестве газоселективных мембран и основы для создания мембранных катализаторов.

В данной работе были синтезированы мембраны анодного оксида алюминия двумя путями: двухстадийным окислением при напряжении 25 и 40В в 0,3М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,3М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а также путем одностадийного



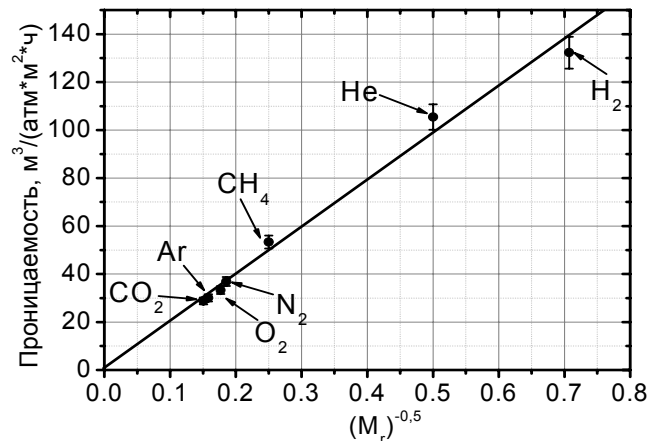
**Рис. 1.** Микрофотография мембраны анодного оксида алюминия а) верхняя сторона; б) скол

окисления алюминия при напряжениях 130-160В в 0,3М  $H_2C_2O_4$ . Были синтезированы мембраны с диаметром пор в диапазоне от 17 до 190 нм и толщиной от 60 до 200 мкм. Для улучшения селективности газоразделения смесей содержащих водород на мембрану из анодного оксида алюминия методом термического напыления была нанесена тонкая пленка палладия.

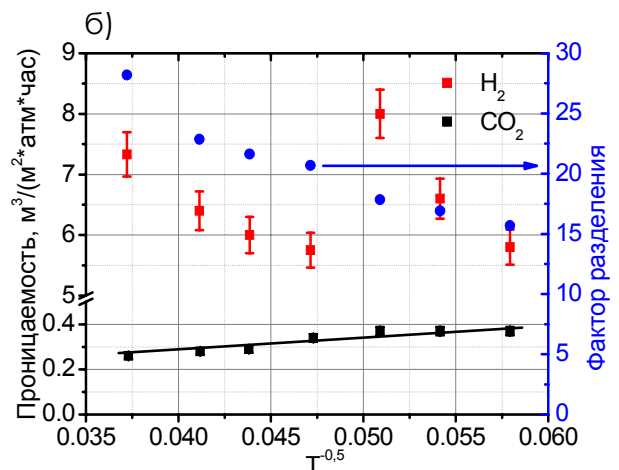
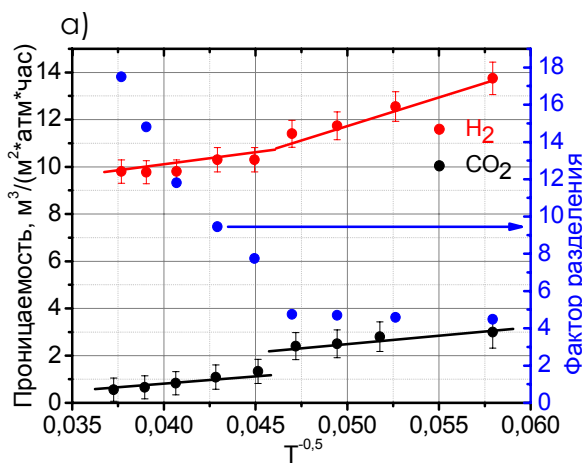
Так же в рамках данной работы были синтезированы мембранные

катализаторы Pt/анодный- $Al_2O_3$  путем пропитки мембраны раствором  $H_2PtCl_6$  и последующим восстановлением платины в атмосфере водорода при  $300^\circ C$  в течение часа.

На рис. 1 показана микрофотография мембраны анодного оксида алюминия, хорошо видно, что распределение пор по размерам достаточно узкое и поры имеют малую извилистость. Результаты измерения проницаемости индивидуальных газов показывают (рис. 2), проницаемость мембраны линейно зависит от молекулярной массы протекающего газа, что свидетельствует о том, что основным механизмом протекания газа через мембраны является кнудсеновская диффузия. при этом поток газа через мембрану является достаточно большим (до  $170 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$  по азоту при температуре  $25^\circ C$ ). Установлено, что проницаемость мембран возрастает с увеличением диаметра пор, и уменьшением



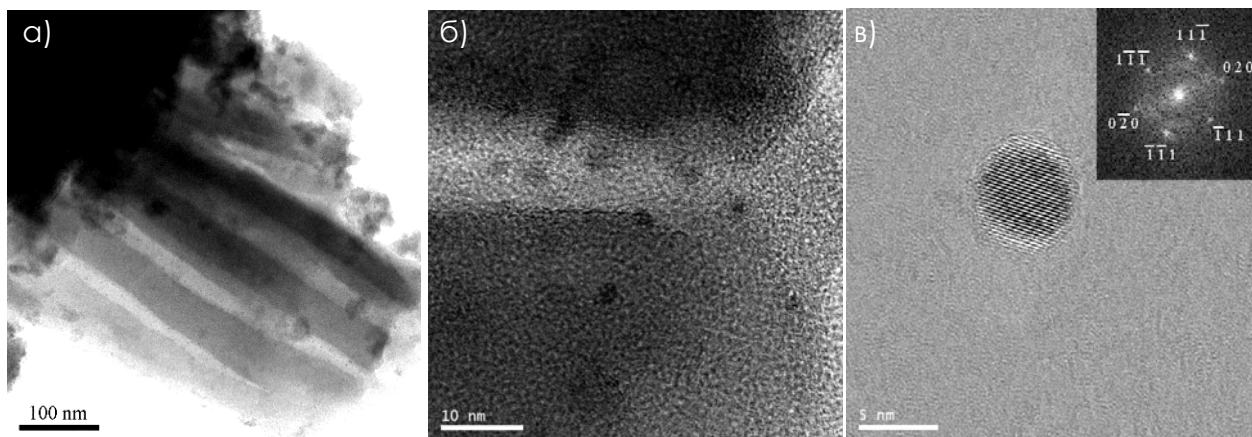
**Рис. 2.** Проницаемость мембраны с толщиной 135 мкм и средним диаметром пор 115 нм по различным газам при температуре  $25^\circ C$ .



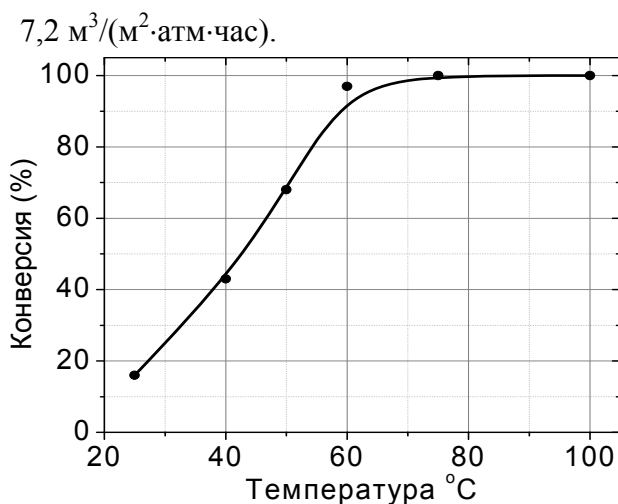
**Рис. 3.** Зависимость проницаемости и селективности мембран Pd/ $Al_2O_3$  с толщиной слоя палладия а) 150 нм; б) 250 нм толщины мембраны.

Термическое нанесение палладия позволяет значительно увеличить фактор разделения мембраны по отношению к водороду. На рис. 3 представлены графики зависимости проницаемости мембран с напыленным слоем палладия толщиной 150 и 250 нм от корня из обратной температуры. Перенос газа через ассиметричную палладиевую мембрану

осуществляется по двум механизмам – механизм растворения-диффузии водорода в палладии и механизм диффузии Кнудсена. С увеличением температуры происходит увеличение фактора разделения, что может быть объяснено увеличением вклада механизма растворения-диффузии водорода через палладий. Максимальный фактор разделения достигнутый в рамках данной работы равен 27 при проницаемости мембраны по водороду



**Рис 4.** (а), (б) Микрофотография наночастиц платины на стенках мембраны анодного оксида алюминия; (в) микрофотография единичной наночастицы платины (на вставке приведен Фурье образ изображения)



**Рис. 5.** Активность мембранного катализатора Pt/анодный-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с диаметром пор 37 нм

Микрофотография частиц платины на стенках пор мембраны показана на рис. 4. Средний размер частиц платины составляет 4 нм. Активность мембранных катализаторов была исследована на модельной реакции гидрирования пропилена. Установлено, реакция гидрирования пропилена на мембранном катализаторе протекает с полной конверсией при температурах выше 60°C (рис. 5).