

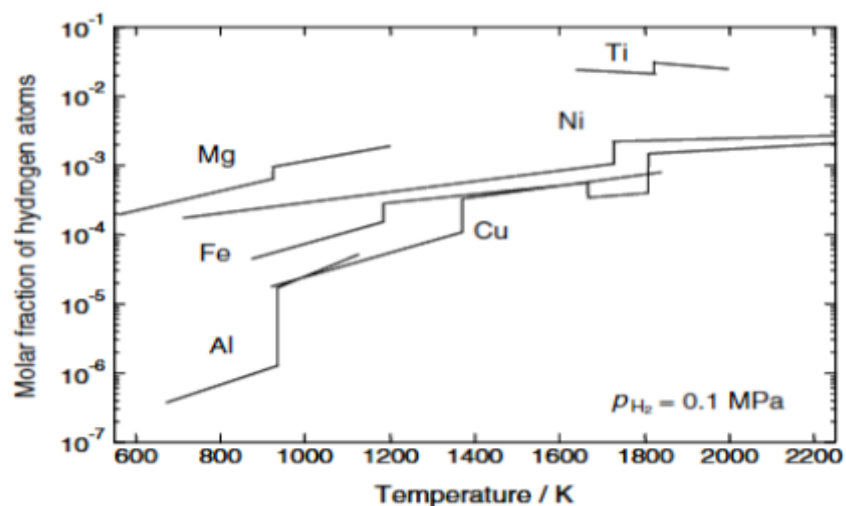
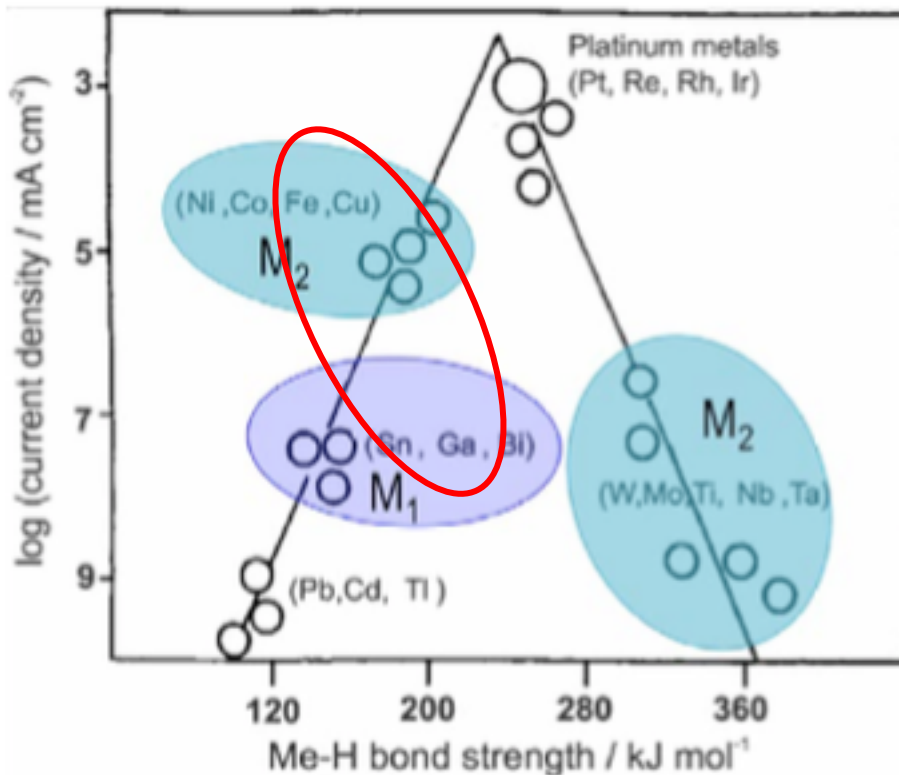


Figure 4. Step change in hydrogen solubility of a metal upon melting (Nakajima, 2007).

1	H-259																He-270										
2	Li181		Be1278																		B2300		C3700	N-210	O-218	F-220	Ne-248
3	Na98		Mg643																		Al660		Si1410	P44.2	S119	Cl-101	Ar-189
4	K63	Ca839	Sc1541	Ti1660	V1890	Cr1857	Mn1244	Fe1535	Co1495	Ni1455	Cu1083	Zn420	Ga30	Ge937	As817	Se217	Br-7	Kr-167									
5	Rb39	Sr769	Y1522	Zr1852	Nb2467	Mo2610	Tc2172	Ru2310	Rh1966	Pd1554	Ag962	Cd321	In156	Sn232	Sb631	Te450	I114	Xe-112									
6	Cs29	Ba725	La921	Hf2227	Ta2996	W3410	Re3180	Os2700	Ir2410	Pt1772	Au1064	Hg-39	Tl304	Pb328	Bi271	Po254	At304	Rn-71									

Melting points of the elements, °C

Figure 5. Melting points of metals of interest (highlighted).



Parmi les métaux mis en évidence, ceux qui nous intéressent spécifiquement sont Ga, In, Sn et Bi, et leur alliages. En plus de leur faible coût (Ga est $\sim 1 / 10^{\text{ème}}$ du prix du Pd, In est $\sim 1 / 50^{\text{ème}}$, Sn est $\sim 1 / 250^{\text{ème}}$, et Bi est $\sim 1 / 1000^{\text{ème}}$ du prix du Pd), et une résistance potentiellement améliorée aux poisons tels que le soufre, ces métaux sont relativement stables et possèdent une large gamme de liquidus. Cependant, leur manque potentiel d'activité pour la dissociation de H_2 . Pour cette raison, il peut être utile de les allier avec un second métal (M_2) pour faciliter la dissociation de H_2 (figure 2).

Figure 1. Schéma de la membrane en métal fondu supporté (SMMM) sur support céramique / PSS.

La membrane de métal fondu dense est généralement composée de deux composants: 1) un faible fusion du métal (M_1) pour fournir un réseau ouvert et fluide (figure 2) souhaitable pour une dissolution facile et diffusion d'atomes d'hydrogène, H; et 2) une transition de groupe non précieuse, ou autre catalytique,

métal (M_2), pour faciliter la dissociation des molécules d'hydrogène à la surface de la membrane, en gardant avec le mécanisme accepté de diffusion d'hydrogène à travers une membrane métallique dense,

2.4 Sélection des supports poreux

La fabrication d'une membrane SMM dense et stable repose sur les éléments suivants exigences strictes pour un support poreux / couche barrière de diffusion approprié:

1. Il doit posséder une inertie chimique, car les métaux fondus sont très réactifs et sont probablement pour infiltrer le support. Ainsi, nous avons constaté que la plupart des supports métalliques (sauf certains réfractaires métaux) ne sont pas appropriés, formant facilement des alliages et des composés intermétalliques (IMC) avec les métaux fondus à des températures plus élevées. De nombreuses céramiques, en revanche, se révèlent possèdent une trop grande inertie chimique, par exemple Al_2O_3 et ZrO_2 , qui ne sont pas mouillés.
2. Le support doit posséder une mouillabilité adéquate (angle de contact, $\theta < 70^\circ$) pour le liquide métal pour permettre la fabrication d'une membrane fine et dense.

Les différents types de supports poreux testés pour l'aptitude au SMMM comprenaient:

- ◆ Supports métalliques poreux (Inox, Inconel, Nickel et Titane),
- ◆ Supports céramiques poreux ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, verre Pyrex, Quartz, NiO , ZrO_2 , TiO_2 et SiC), et
- ◆ Support métallique poreux avec couche barrière d'interdiffusion (PSS avec couche ZrO_2) (Figure 1).

Comme trouvé dans nos expériences décrites ci-dessus, le mouillage réactif des métaux fondus se déroule facilement sur un substrat métallique poreux, puisque $\Delta G_r \ll 0$ pour les réactions métallurgiques massives. Comme un résultat, en chauffant au-dessus de son point de fusion, le métal liquide subit une interdiffusion et une réaction pour former des alliages ou des composés intermétalliques (IMC) avec le métal du substrat. De nombreux IMC ont des liaisons covalentes et possèdent peu de caractère métallique ou de perméabilité à l'hydrogène. C'est possible ce caractère métallique est nécessaire pour une bonne perméation d'hydrogène si le modèle de

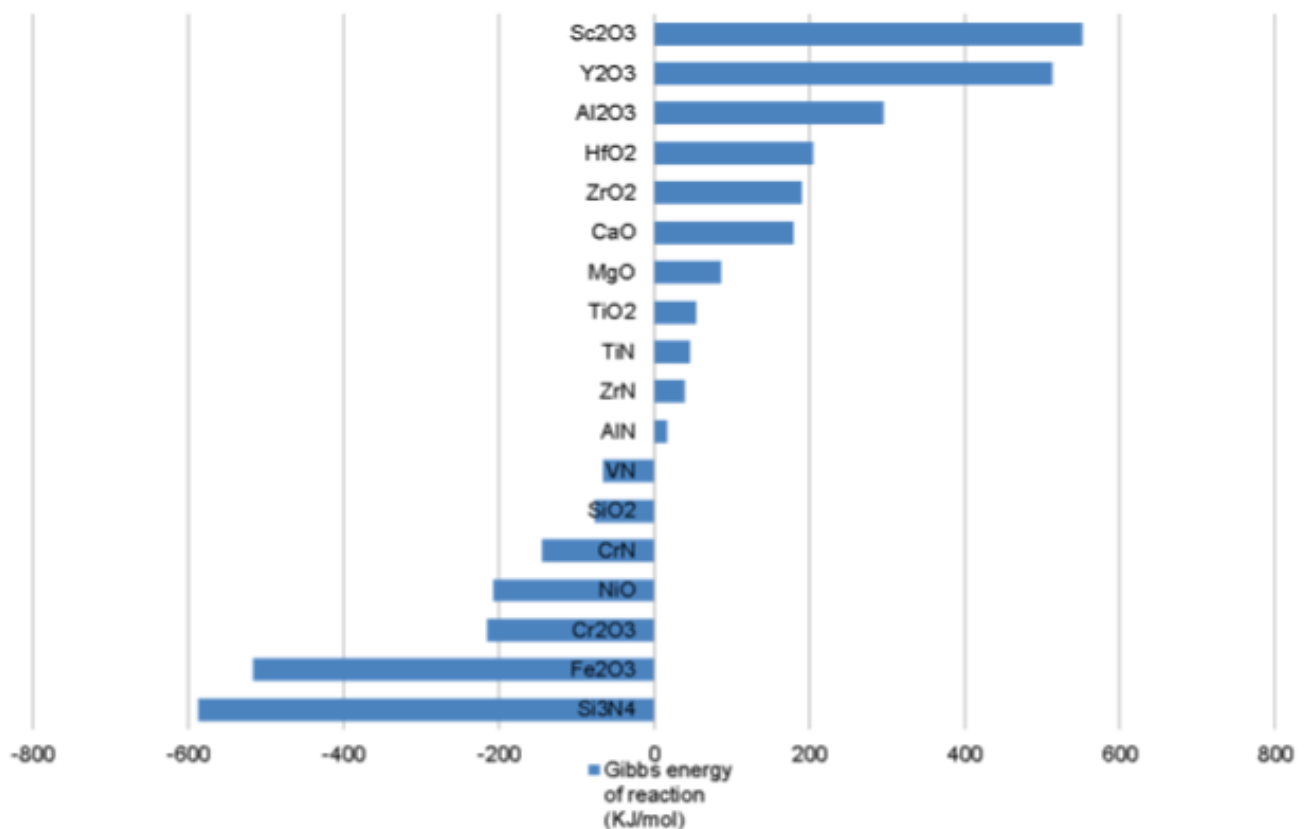


Figure 12. Gibbs free energy change of reaction of oxides and nitrides with Ga at 500 °C.

Table 2. Experimental result of wettability and stability of various materials at 500 °C.

	TiO ₂	SiO ₂	SiC	NiO	Vycor	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Oxide PSS
Wettability	√	√	√	√	√	X	X	√
Stability	X	X	√	X	X	√	√	X

4.4.1 Graphite

Enfin, un autre matériau testé était le graphite. Ainsi, les résultats du test de mouillabilité du carbone papier sont représentés sur la figure 15, qui est l'image de la mouillabilité Ga, Ga_{62,5} In_{21,5} Sn₁₆ et Ga₇₅ In₂₅ test sur papier carbone. Bien que Ga montre une mauvaise mouillabilité avec le papier carbone, ce qui pourrait être en raison de l'additif PTEF dans le papier carbone testé, les autres fondus se sont révélés acceptables mouillabilité sur papier carbone. Des résultats similaires ont été obtenus avec d'autres formes de graphite, y compris le tissu de carbone.

7.2 Amélioration de la mouillabilité en ajoutant un composant réactif

Comme indiqué ci-dessus (Eq.16), la tension superficielle à la fois gaz-liquide et solide-liquide et, par conséquent, le mouillage peut changer radicalement par l'ajout d'une petite quantité d'une autre substance. Cette s'applique non seulement aux composants gazeux, mais également aux traces d'autres métaux. Ainsi, mouiller pourrait être amélioré en alliant le métal liquide avec de petites quantités d'un autre métal, par exemple Ti. Ainsi, un métal d'apport interfacial, ayant une affinité plus élevée, par exemple pour l'oxygène à la surface de la céramique, pourrait améliorer le mouillage de ces métaux. De nombreux métaux réfractaires tels que Ti, Nb, Sc, V, Zr, Cr, W, et Mo (et Li), possèdent une bonne réactivité et peuvent se répandre complètement sur les les céramiques structurales, c'est-à-dire Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiO₂ et MgO, et sont donc de bonnes charges interfaciales. Incidemment, ces métaux pourraient également aider à améliorer la capacité de dissociation de l'hydrogène du membrane, c'est-à-dire servant efficacement de métal catalyseur M₂. Ainsi, l'ajout de petites quantités de ces éléments réactifs pourraient améliorer sensiblement le mouillage des substrats céramiques en diffusion et réactions interfaciales de ces espèces pour former un RPI.

Tchouvachov, 1983). L'angle de contact entre le saphir, le quartz et le graphite avec Ga diminue avec l'augmentation de la température. En ajoutant de petits pourcentages de métaux réfractaires tels que Ti, Cr, V en Ga la mouillabilité avec les matériaux mentionnés ci-dessus à 900 °C montre un excellent mouillage amélioration (Naidich et Chuvashov, 1983).

L'ajout de Si dans SiC / Ni / Si, SiC / Cu / Si et SiC / Fe / Si (Liu et al., 2010) a amélioré la mouillage car la formation de CuSi₂ et NiSi₂ dans le métal en vrac a accéléré la cinétique d'épandage à L'interface. Un autre élément possible pour améliorer le mouillage du Ga sur SiC pourrait être le Mg. Comme montré sur la figure 26, l'angle de contact de l'Al fondu chute de 10 ° avec seulement 2% en poids d'ajout de Mg. Géorgie et Al font partie du même groupe et partagent des caractéristiques similaires. De plus, Mg peut non seulement s'améliorer Mouillant Ga / SiC, il peut également contribuer à la capacité de dissociation de l'hydrogène en servant de métal M₂.