

УДК 539.21

ЭФФЕКТ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ МЕМБРАННОЙ ФОЛЬГИ СПЛАВА Pd–4 ат. % In–1 ат. % Ru: СОРБЦИЯ И ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ

© 2023 г. В. М. Иевлев¹, *, К. А. Солнцев¹, С. В. Горбунов¹, Н. Р. Рошан¹,
В. С. Касьянов¹, Н. Б. Морозова¹, А. И. Донцов¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: rnileme@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2023 г.

После доработки 15.09.2023 г.

Принята к публикации 16.09.2023 г.

Методами циклической вольтамперометрии, оже-электронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследовано влияние ультразвуковой обработки поверхности мембранной фольги твердого раствора системы Pd–In–Ru на сорбцию водорода и водородопроницаемость. Показано, что такая обработка приводит к увеличению сорбции водорода в приповерхностный слой фольги при сохранении величины ее водородопроницаемости. Установлено, что ультразвуковая обработка позволяет сохранить без изменений морфологию, состав и структуру фольги.

Ключевые слова: твердый раствор Pd–4 ат. % In–1 ат. % Ru, тонкая фольга, очистка поверхности, ультразвуковая обработка, вольтамперометрия, оже-электронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, водородопроницаемость

DOI: 10.31857/S0002337X23110052, EDN: WVHLII

ВВЕДЕНИЕ

Мембраны на основе Pd имеют высокую селективность по водороду и водородопроницаемость. Чтобы уберечь эти мембраны от отравления серой и избежать фазовых переходов в системе Pd–H при низкой температуре [1], а также повысить водородопроницаемость и термостойкость, был проведен ряд исследований, направленных на разработку оптимизированных Pd-сплавов.

В [2, 3] установлено, что для изготовления мембран перспективны сплавы трехкомпонентной системы Pd–In–Ru, введение рутения в систему Pd–In повышает предел прочности на разрыв и практически не снижает водородопроницаемость сплавов.

Исследования [2, 4–10] показали возможность использования легированных сплавов для изготовления высокоэффективных мембран глубокой очистки водорода [3, 11–15], для разработки мембранно-интегрированных реакторов [16–18].

Цель данной работы – установить эффективность ультразвуковой (УЗ) обработки в очистке поверхности мембранной фольги твердого раствора Pd–4 ат. % In–1 ат. % Ru, полученной методом прокатки. Основанием к выбору состава служили: стабильность структуры [12], высокая водородопроницаемость [13], механические характеристики [8],

высокая стойкость к агрессивным газам (CH₄, CO, CO₂) [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы фольги толщиной 70 мкм были изготовлены способом многостадийной холодной прокатки. С учетом особой роли поверхности мембраны в процессе переноса водорода необходимо обеспечить ее высокой чистоты [19–21].

Контроль структуры и фазового состава фольги проводили методом рентгеновской дифрактометрии¹ (ARL X'TRA). Морфологию поверхности исходной фольги и после обработки исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver Pro EC). Элементный состав поверхности образцов исследовали методом оже-электронной спектроскопии (анализатор DESA-100). Сопоставлены результаты следующих вариантов очистки: I – промывание в УЗ-ванне с ацетоном в течение 30 мин с последующим промыванием в дистиллированной воде в течение 30 мин; II – промывание в УЗ-ванне с ацетоном в течение 120 мин с последующим промыванием в дистиллированной воде в течение 60 мин; III – промывание в УЗ-ванне

¹ ЦКПНО, ФГБОУ ВО «ВГУ».

с ацетоном в течение 180 мин с последующим промыванием в дистиллированной воде в течение 60 мин; IV — промывание в УЗ-ванне с ацетоном в течение 240 мин с последующим промыванием в дистиллированной воде в течение 60 мин.

Оценку эффективности обработки фольги проводили методом циклической вольтамперометрии [22, 23] по степени чувствительности к циклированию потенциала, проявляющейся в локальном повышении тока в области 0.1–0.5 В, соответствующей ионизации водорода [24], и комплексного параметра сорбции (K_D , моль/(см² с^{1/2})) [24, 25]. Поскольку образцы имеют толщину более 10 мкм и атомарный водород не проходит сквозь фольгу за время проведения эксперимента, в рамках используемой модели нет возможности определить коэффициент диффузии атомарного водорода D .

Удельную водородопроницаемость измеряли на экспериментальной установке с использованием высокотемпературной рабочей ячейки, схемы и принцип действия которых представлены в работе [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы на рис. 1 характеризуют исходную структуру фольги после прокатки (1) и после УЗ-обработки (2). Из них следует, что фольга имеет однофазную структуру твердого раствора с

текстурой $\langle 001 \rangle$, УЗ-обработка не приводит к изменению фазового состава и структуры фольги.

Морфологию поверхности фольги характеризуют АСМ-изображения на рис. 2 до (а) и после обработки в режиме IV (б). Шероховатость исходной поверхности находится в пределах 30 нм, средняя высота рельефа на разных участках поверхности — 150–200 нм, максимальная высота — около 300 нм. Рельеф поверхности отражает следы деформации, а также наличие других артефактов процессов термообработки и прокатки. Шероховатость поверхности после очистки находится в пределах 40 нм, средняя высота рельефа на разных участках поверхности — 120–150 нм, максимальная высота — около 250 нм. Таким образом, УЗ-обработка приводит к удалению части артефактов процесса прокатки с поверхности фольги.

На рис. 3 представлен профиль распределения элементов по глубине приповерхностного слоя, построенный по данным оже-электронной спектроскопии. Элементный состав (ат. %) неочищенной поверхности (рис. 3а) следующий: Pd — 42, С — 31, S — 15, O — 7, N — 5. Переходы, соответствующие атомам индия и рутения, не выявлены, что можно объяснить наличием на поверхности фольги артефактов прокатки и небольшим, в сравнении с выявленными элементами, коэффициентом выхода электронов индия и рутения. На глубине 300–500 нм элементный состав (ат. %) следующий: Pd — 91, In — 4, Ru — 1, O — 4, С — 4.

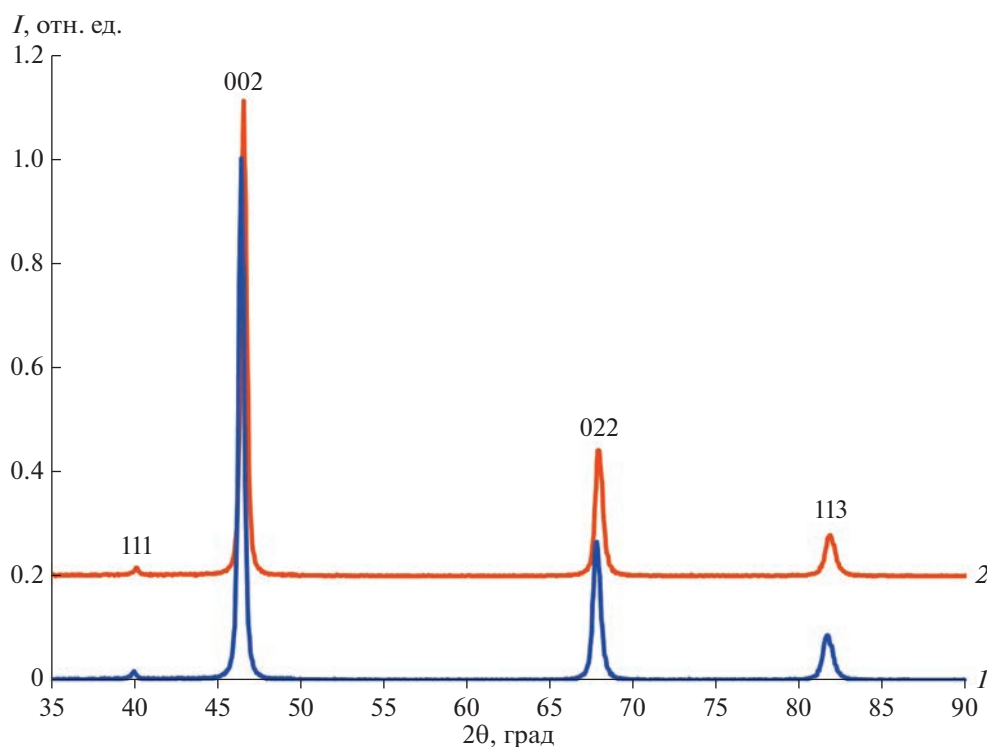


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходного образца фольги (1) и после УЗ-обработки (2).

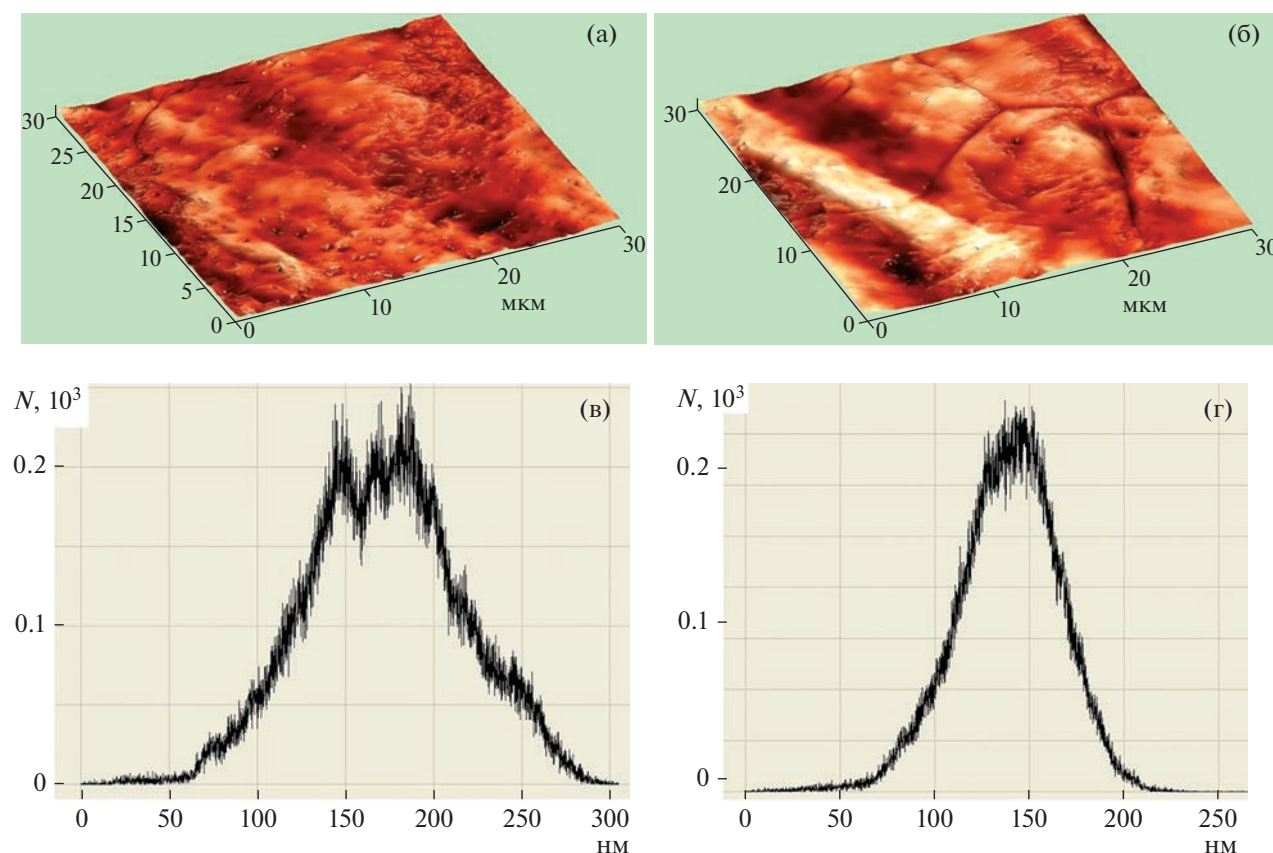


Рис. 2. АСМ-изображения (а, б) и распределение высот рельефа поверхности (в, г) исходного образца (а, в) и после очистки в режиме IV (б, г).

Элементный состав поверхности фольги после УЗ-обработки в режиме IV представлен на рис. 3б. Концентрация атомов углерода снижается до 22 ат. %, а сера не выявляется. На глубине около 20 нм концентрации углерода и кислорода составили ~1 ат. %. Таким образом, следы артефактов существенно уменьшаются, находятся в пределах погрешности измерения. Это свидетельствует о том, что эти элементы сорбированы в поверхностный слой фольги из атмосферы, а не в результате процесса прокатки. Дальнейшее увеличение длительности УЗ-обработки не приводит к существенному снижению концентрации кислорода и углерода.

На рис. 4 приведены вольтамперограммы исходного образца (а) и после обработки поверхности в режиме IV (б), из которых следует нечувствительность поверхности к циклированию потенциала, о чем свидетельствует отсутствие локального максимума в области потенциала 0.3–0.5 В, характеризующего процесс ионизации атомарного водорода. Судя по концентрации углерода, большая часть центров адсорбции водорода заблокирована, что проявляется небольшим перегибом на анодной ветви кривой (в области потенциала 0.8–1.2 В) [27]. Дальнейшее циклирование потенциала приводит

к проявлению пика ионизации и одновременно подавлению пика электроокисления, что свидетельствует об очистке поверхности фольги в процессе циклирования.

После очистки поверхности фольги в режимах I–IV происходит освобождение центров сорбции водорода на поверхности фольги, но после окончания процесса очистки эти центры оказываются заняты молекулами газа, адсорбированными из атмосферы воздуха (см. рис. 4б). После первого циклирования потенциала молекулы отделяются от поверхности и переходят в раствор, что приводит к ионизации водорода на поверхности мембраны (табл. 1).

На рис. 5 представлены вольтамперограммы, полученные в четвертом цикле на исходном образце и после обработки поверхности в режимах I–IV. По мере увеличения длительности УЗ-обработки происходит многократное увеличение (примерно в 5 раз) локального максимума в зоне потенциала 0.3 В и смещение его в сторону меньшего потенциала. Коэффициент водородопроницаемости достигает 7.2×10^{-8} моль/(см² с^{1/2}), т.е. увеличивается почти в 2 раза по сравнению с исходной фольгой (табл. 1), что является следствием разблокирования центров сорбции водорода на поверхности фольги.

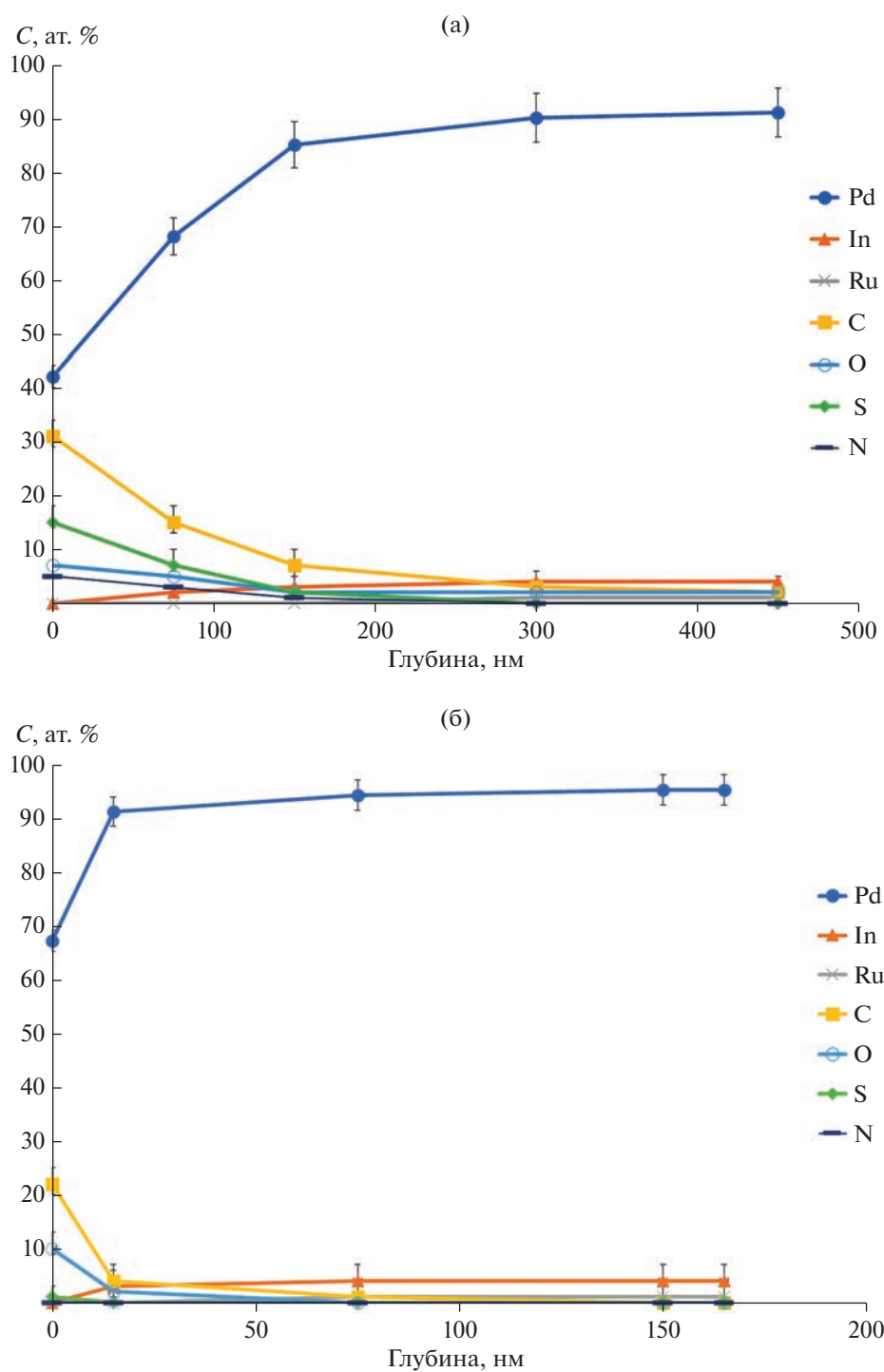


Рис. 3. Профили распределения элементов по глубине приповерхностного слоя исходной фольги (а) и после очистки в режиме IV (б).

Количественная оценка сорбции проведена с применением математической модели образцов полубесконечной толщины, описывающей инъекцию ($\bar{k}$) и экстракцию ($\bar{k}$) атомарного водорода (табл. 1).

Увеличение коэффициента сорбции, констант скорости инъекции и экстракции атомарного во-

дорода есть результат увеличения длительности УЗ-обработки, отражающий постепенное освобождение поверхности фольги от артефактов прокатки и адсорбированных из среды молекул газа. Тот факт, что константа скорости экстракции практически не меняется при использовании УЗ-об-

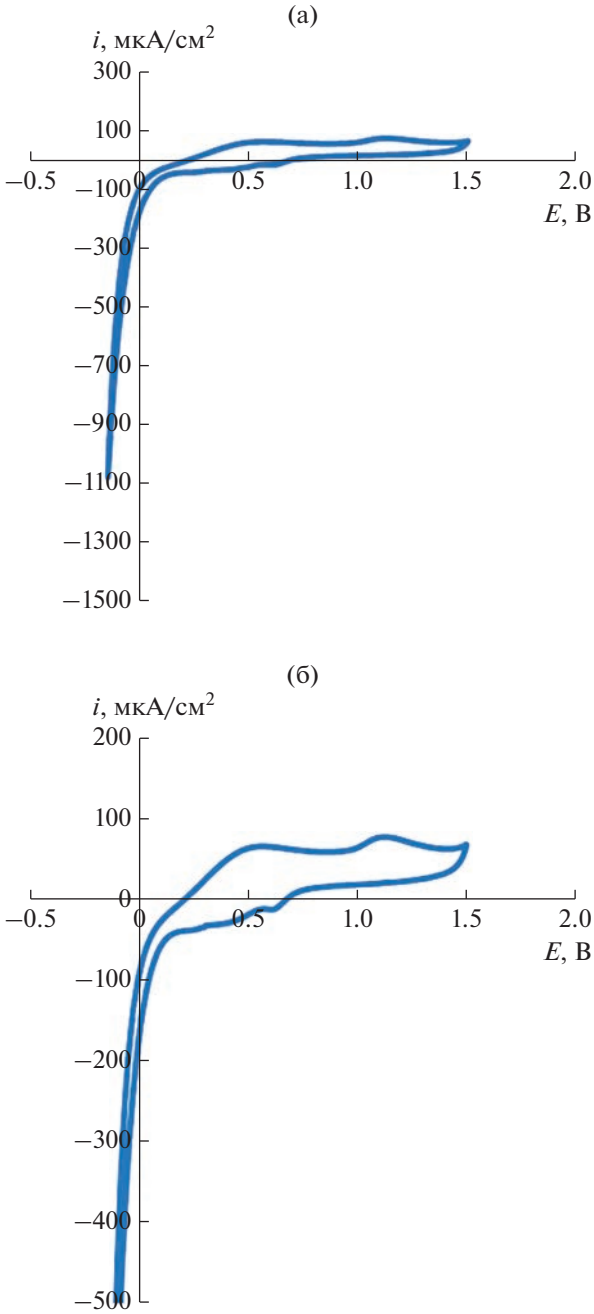


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы в первом цикле при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с: исходная фольга (а) и после очистки в режиме IV (б).

работки и составляет $\sim 4 \times 10^4$ см/с, объясняется тем, что УЗ-обработка не оказывает влияния на фазовый состав и структуру, а только эффективно очищает поверхность фольги от артефактов.

На рис. 6 показана водородопроницаемость Q исходной фольги и обработанной в режиме IV. Из графиков следует практически нулевой эффект очистки поверхности при работе мембраны в области температур 315–515°С. Этот резуль-

Таблица 1. Параметры сорбции, рассчитанные по катодным спадам тока

Режимы очистки	$K_D \times 10^8$, моль/(см ² с ^{1/2})	$\bar{k} \times 10^4$, см/с	$\bar{k}$, с ⁻¹
Исходный	2.44	3.89	13.62
I	2.24	4.01	12.85
II	3.81	3.87	21.11
III	3.31	3.87	18.42
IV	7.2	4.15	41.85

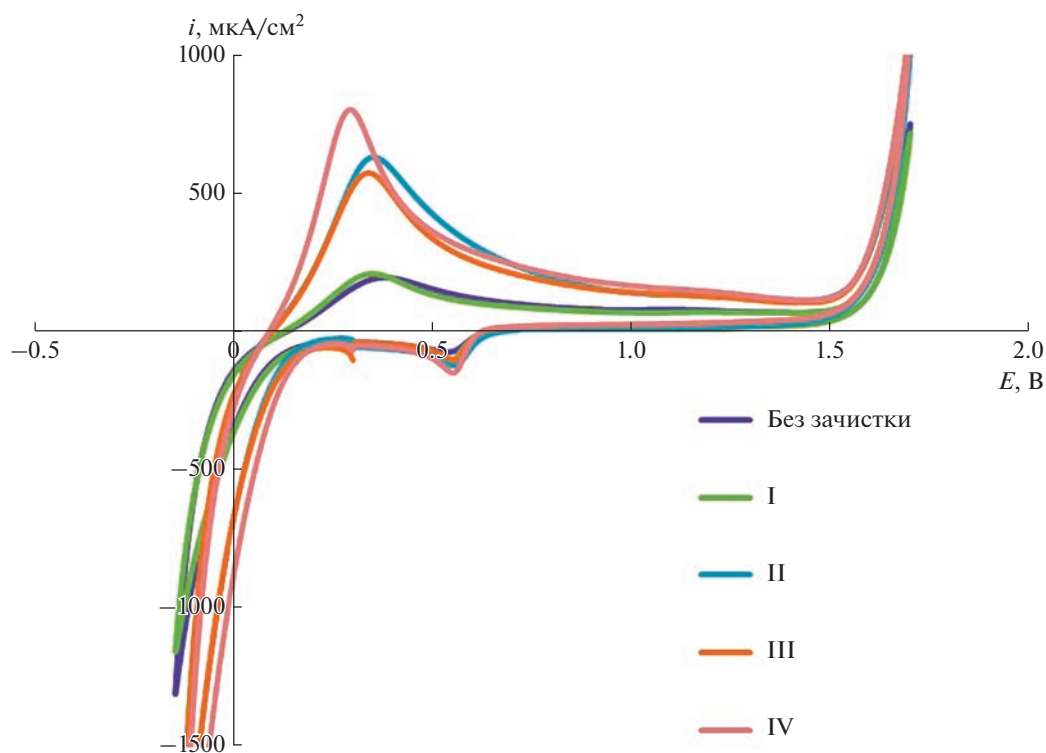


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, полученные в четвертом цикле на исходном образце и после очистки в режимах I, II, III, IV.

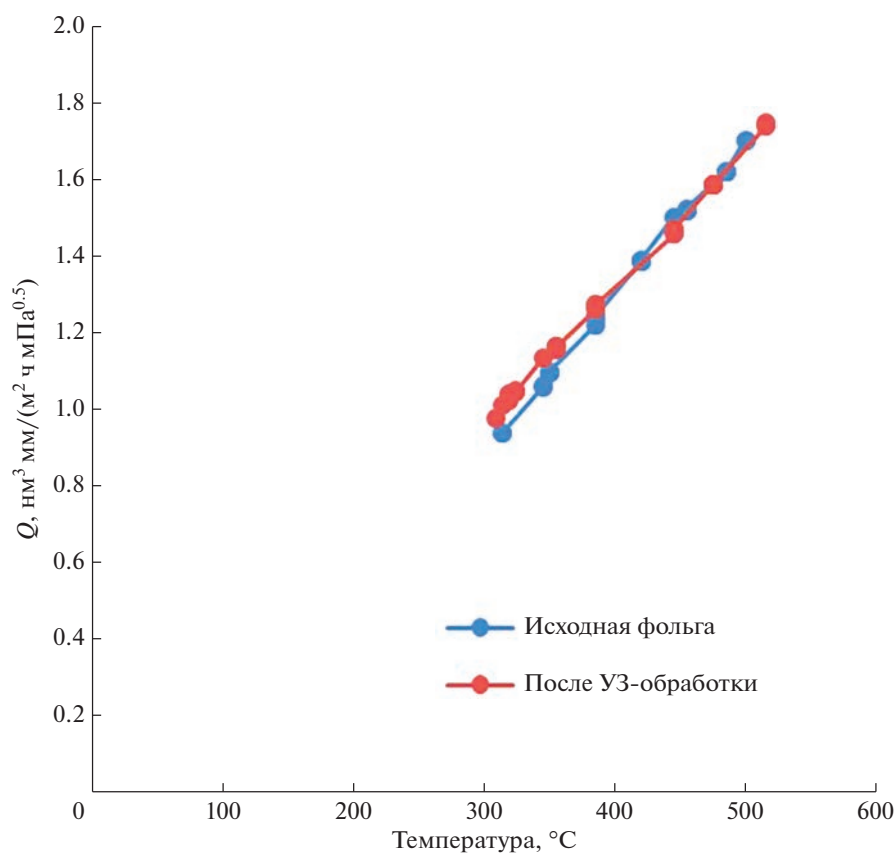


Рис. 6. Температурные зависимости удельной водородопроницаемости (Q) исходной фольги и после УЗ-обработки в ацетоне в течение 240 ч.

тат свидетельствует о том, что определяющим фактором является энергия активации диффузии в объеме образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сужение распределения высот рельефа свидетельствует об удалении части артефактов процесса прокатки с поверхности фольги без изменения ее субструктуры.

Элементный состав поверхности мембранной фольги, соответствующий составу исходного сплава, достигается при ее очистке в течение 240 мин, включающей промывание в УЗ-ванне с ацетоном и последующее промывание в дистиллированной воде.

Установлено, что замедление процесса сорбции водорода на начальном этапе циклирования происходит вследствие адсорбции молекул газа из среды после очистки поверхности фольги.

При увеличении длительности УЗ-обработки происходит увеличение коэффициента сорбции и констант скорости инъекции и экстракции атомарного водорода.

Сохранение водородопроницаемости после УЗ-обработки свидетельствует о том, что определяющим фактором является энергия активации диффузии в объеме образца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00767, <https://rscf.ru/project/23-19-00767/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Conde J.J., Marono M., Sanchez-Hervas J.M.* Pd-Based Membranes for Hydrogen Separation: Review of Alloying Elements and their Influence on Membrane Properties // *Sep. Purif. Rev.* 2017. V. 46. P. 152–177. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1212379>
2. *Paglieri S.N., Way J.D.* Innovations in Palladium Membrane Research // *Separ. Purif. Rev.* 2002. V. 31 P. 1–169. <https://doi.org/10.1081/SPM-120006115>
3. *Yun S., Oyama S.T.* Correlations in Palladium Membranes for Hydrogen Separation: a Review // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 375. P. 28–45. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.057>
4. *Sazali N., Mohamed M.A., Salleh W.N.* Membranes for Hydrogen Separation: a Significant Review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2020. V. 107. P. 1859–1881. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05141-z>
5. *Ockwig N.W., Nenoff T.M.* Membranes for Hydrogen Separation // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 4078–4110. <https://doi.org/10.1021/cr0501792>
6. *Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P., Chen G.L., Liaw P.K.* Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-Component Alloys // *Adv. Eng. Mater.* 2008. V. 10. P. 534–538. <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>
7. *Schoots K., Ferioli F., Kramer G.J., B.C.C. van der Zwaan.* Learning Curves for Hydrogen Production Technology: an Assessment of Observed Cost Reductions // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008. V. 33. P. 2630–2645.
8. *Khakurel H., Taufique M.F.N., Roy A., Balasubramanian G., Ouyang G., Cui J., Johnson D.D., Devanathan R.* Machine Learning Assisted Prediction of the Young's Modulus of Compositionally Complex Alloys // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 17149. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96507-0>
9. *Morreale B.D., Ciocco M.V., Enick R.M., Morsi B.I., Howard B.H., Cugini A.V., Rothenberger K.S.* The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 212. P. 87–97. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00456-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00456-8)
10. *Grashoff G.J., Pilkington C.E., Corti C.W.* The Purification of Hydrogen: a Review of the Technology Emphasizing the Current Status of Palladium Membrane Diffusion // *Platin. Met. Rev.* 1983. V. 27. P. 157–169.
11. *Ma Y.H., Mardilovich I.P., Engwall E.E.* Thin composite palladium and palladiumalloy membranes for hydrogen separation // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2003. V. 984. P. 346–360. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2003.tb06011.x>
12. *Peters T.A., Kaleta T., Stange M., Bredesen R.* Development of Thin Binary and Ternary Pd-Based Alloy Membranes for Use in Hydrogen Production // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 383. P. 124–134. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.050>
13. *Habib M.A., Harale A., Paglieri S., Alrashed F.S., Al-Sayoud A., Rao M.V., Nemitallah M.A., Hossain S., Hussien M., Ali A., Haque M.A., Abuelyamen A., Sha-keel M.R., Mokheimer E.M.A., Ben-Mansour R.* Palladium-Alloy Membrane Reactors for Fuel Reforming and Hydrogen Production: a Review // *Energy Fuels.* 2021. V. 35. P. 5558–5593. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04352>
14. *Bosko M.L., Fontana A.D., Tarditi A., Cornaglia L.* Advances in Hydrogen Selective Membranes Based on Palladium Ternary Alloys // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. P. 15572–15594. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.082>
15. *Uemiya S., Kajiwaru M., Kojima T.* Composite Membranes of Group VIII Metal Supported on Porous Alumina // *AIChE J.* 1997. V. 43. P. 2715–2723.
16. *Braun F., Tarditi A.M., Miller J.B., Cornaglia L.M.* Pd-Based Binary and Ternary Alloy Membranes: Morphological and Perm-Selective Characterization in the Presence of H₂S // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 450. P. 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.026>
17. *Gryaznov M.V., Orekhova N.V.* Reactors with Metal and Metalcontaining Membranes // *Structured Catalysts and Reactors* / Eds. Cybulski Andrej, Moulijn Jacob A. N. Y.: CRC, 2005. P. 435–462.
18. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R.* Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures // *Platin. Met. Rev.* 2011. V. 55. P. 3–12. <https://doi.org/10.1595/147106711X540346>
19. *Petrie I.S., Lutsenko I.S., Voronin K.A., Pushankina P.D., Baryshev M.G.* Hydrogen Permeability of Surface-Modi-

- fied Pd-Ag Membranes at Low Temperatures // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 791. P. 012058.
20. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Морозова Н.Б., Рошан Н.Р., Сербин О.В., Прижимов А.С., Солнцев К.А.* Способы очистки поверхности мембранной фольги твердых растворов на основе палладия // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1117–1122. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2010005X>
21. *Fernandez E., Medrano J.A., Melendez J., Parco M., Viviente J.L., Van Sint Annaland M., Gallucci F., Pacheco Tanaka D.A.* Preparation and Characterization of Metallic Supported Thin Pd–Ag Membranes for Hydrogen Separation // Chem. Eng. J. 2016. V. 305. P. 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.119>
22. *Uluc A.V., Moa J.M.C., Terry H., Böttger A.J.* Hydrogen Sorption and Desorption Related Properties of Pd-Alloys determined by Cyclic Voltammetry // J. Electroanal. Chem. 2014. V. 734. P. 53–60.
23. *Wvarezza R.C., Montemayor M.C., Fatas E.* Electrochemical Study of Hydrogen Absorption in Polycrystalline Palladium // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 313. P. 291–301.
24. *Морозова Н.Б., Введенский А.В., Максименко А.А., Донцов А.И.* Тонкослойная многоцикловая катодно-анодная хроноамперометрия процессов инжекции/экстракции атомарного водорода в металл с учетом стадии фазограничного обмена // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 4. С. 395–407. <https://doi.org/10.7868/S0424857018040023>
25. *Морозова Н.Б., Введенский А.В.* Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в металлической пленке I. Анализ токового транциента // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 4. С. 451–458.
26. *Gorbunov S.V., Kannykin S.V., Penkina T.N., Roshan N.R., Chustov E.M., Burkhanov G.S.* Palladium–Lead Alloys for the Purification of Hydrogen-Containing Gas Mixtures and the Separation of Hydrogen from Them // Russ. Metall. (Met.). 2017. № 1. P. 54–59. <https://doi.org/10.1134/S0036029517010050>
27. *Иевлев В.М., Прижимов А.С., Донцов А.И.* Структура межфазной границы α – β в твердом растворе PdCu // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 1. С. 53–58. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.01.48733.521>