ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2019, том 486, № 2, с. 163–167

ФИЗИКА

УДК 544.572; 544.344.015.22

СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЗВЁЗДООБРАЗНЫМИ НАНОКРИСТАЛЛИТАМИ ПАЛЛАДИЯ

И. С. Петриев[1,2,*], С. Н. Болотин[1], В. Ю. Фролов[1,2], М. Г. Барышев[1,2]

Представлено академиком РАН А.Б. Лисицыным 24.12.2018 г.

Поступило 17.01.2019 г.

Разработаны методики модифицирования поверхности плёнок сплава Pd–23%Ag в целях повышения скорости переноса водорода с получением палладиевых покрытий типа “нанозвёзды” и “нанопоры”. Исследованы газотранспортные параметры мембран, поверхность которых активирована с помощью разработанных методик. Модификация поверхности Pd–Ag-плёнок синтезированными звёздообразными нанокристаллитами палладия позволяет добиться плотности потока водорода до 0,75 ммоль/(с·м^2), что в 1,7 раза больше, чем при модификации покрытием типа “нанопоры”, для достаточно тонких палладиевых мембран (<10 мкм) в условиях низкой температуры (<100 °С) и давления (<0,6 МПа).

Ключевые слова: мембранные технологии, композитные пленки, наноструктурированная поверхность, нанозвёзды, модификация поверхности, водородные переносчики, водородопроницаемость, высокочистый водород, кислородно-водородный топливный элемент.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524862163-167

Водород является экологически чистым топливом, может использоваться в кислородно-водородных (воздушных) топливных элементах или как добавка к углеводородному топливу. При этом к чистоте водорода обычно предъявляются повышенные требования, что определяет необходимость тщательной очистки от примесей других газов (CO, CO_2, CH_4, H_2O), образующихся в процессах его промышленного получения. Применение палладиевых мембран, используемых обычно в виде сплава Pd/Ag для предотвращения охрупчивания в среде водорода [1, 2], зачастую даёт самые низкие капитальные затраты из-за снижения стоимости оборудования, количества рабочих этапов и потребления энергии [3].

Из-за инактивной или загрязнённой поверхности мембраны равновесие между молекулярным водородом в газовой фазе и атомарным абсорбированным в фазе палладия при температурах ниже 200 °С устанавливается очень медленно [4]. Данное условие частично можно преодолеть с помощью модификации рабочей поверхности мембраны порошкообразными хемосорбирующими водород веществами (например, Fe, Co, Ni, Cu, платиновые металлы), которые при соприкосновении с компактными образцами Pd могут значительно ускорять растворение водорода при комнатной температуре или делать это растворение вообще возможным.

Получение таких палладий-серебряных мембран может стать основой не только для низкотемпературной, диффузионной очистки водорода и создания водородного электрода кислородно-водородного топливного элемента [5], но и для процессов разделения изотопов водорода, например, мембранного получения воды с модифицированным изотопным составом [6]. Также подобные мембраны интегрируются в установки парового риформинга метанола, что позволяет создать компактные мембранные риформеры, эффективные для получения водорода in situ [7, 8].

Одним из способов модифицирования поверхности мембран является создание поверхностного слоя из мелкодисперсного металла (палладия), содержащего разветвлённые наноразмерные структуры — так называемые нанозвёзды [9]. Такие структуры были впервые получены и изучены для золота [10, 11]. Удлиненные пентаразветвлённые нанокристаллы золота с формой, напоминающей звезду, были получены с использованием цетил-

[1]*Кубанский государственный университет, Краснодар*

[2]*Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской Академии наук, Ростов-на-Дону*

**E-mail: petriev_iliya@mail.ru*

триметиламмонийбромида в качестве укупорочного поверхностно-активного вещества [12].

Целью работы было получение устойчивых к длительному использованию палладийсодержащих плёнок, способных пропускать водород при низких температурах. Это позволит снизить затраты на энергию в процессе очистки, а также использовать разработанные мембраны для создания водородного электрода кислородно-водородного топливного элемента, работающего при низких (0–100 °C) температурах.

Осаждение на поверхности тонких плёнок Pd–Ag-сплава мелкодисперсного палладия проводили двумя способами.

1. Метод магнетронного напыления плёнок сплавов с последующим диффузионным отжигом и травлением. Для напыления в качестве активного компонента палладиевого сплава Ренея использовался цинк, так как у Zn сила тока напыления 50 А близка к силе тока напыления Pd 30 А. Для модификации поверхности палладий-серебряного сплава был выбран состав с 50% Zn. Следующим этапом метода был диффузионный отжиг в инертной среде аргона 99,99%. Объёмный расход 2 л/мин в целях прочного сцепления сплава Ренея и материала подложки для максимального закрепления высокодисперсных зёрен платиноидов после травления высокоактивного компонента (цинка). Последней фазой метода является выщелачивание растворимого компонента (Zn) в 6 М растворе NaOH.

2. Поверхность плёнки сплава Pd–23% Ag, закрепленной в держателе, промывали в 96%-м этаноле, обезжиривали кипячением в течение 30 мин в концентрированном 6М растворе NaOH, а затем переносили для протравливания в 60%-й раствор HNO_3 на 30 с, после чего сразу переносили в сосуд с проточной дистиллированной водой на 10 мин. Затем плёнку на инертном держателе переносили в электролитическую ячейку для покрытия. В качестве токоподвода катода использовали массу держателя, выполненного из серебра чистотой 99,99%. Контакт осуществлялся серебряной проволокой. Затем плёнку палладий-серебряного сплава переносили в ячейку с 0,1 М HCl и анодно поляризовали при плотности тока 10–20 мА/см^2, используя потенциостат-гальваностат Р-250I, снова промывали бидистиллятом в ячейке, катодно поляризовали в 0,05 М H_2SO_4 при плотности тока 10–20 мА/см^2. После промывки бидистиллятом ячейку заполняли раствором состава 2% H_2PdCl_4, тетрабутиламмоний бромид 0,1 М в качестве поверхностно-активного реагента. Осаждение черни проводили при плотности тока 2–6 мА/см^2 в течение 30 мин.

Микрофотографии образцов получали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7500F.

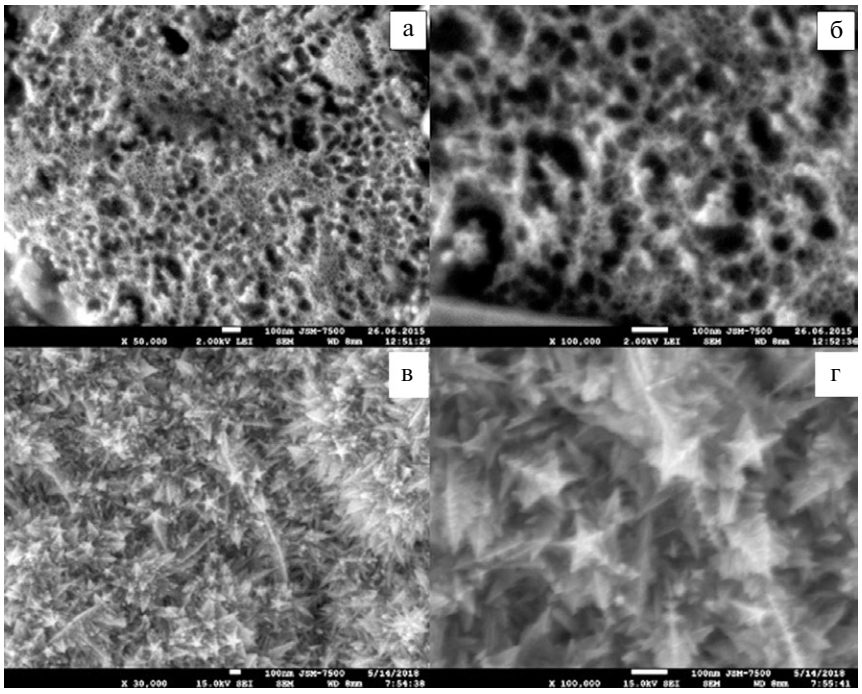

Рис. 1. Микрофотографии поверхности палладий-серебряных плёнок, модифицированных способом 1 (а, б) и способом 2 (в, г).

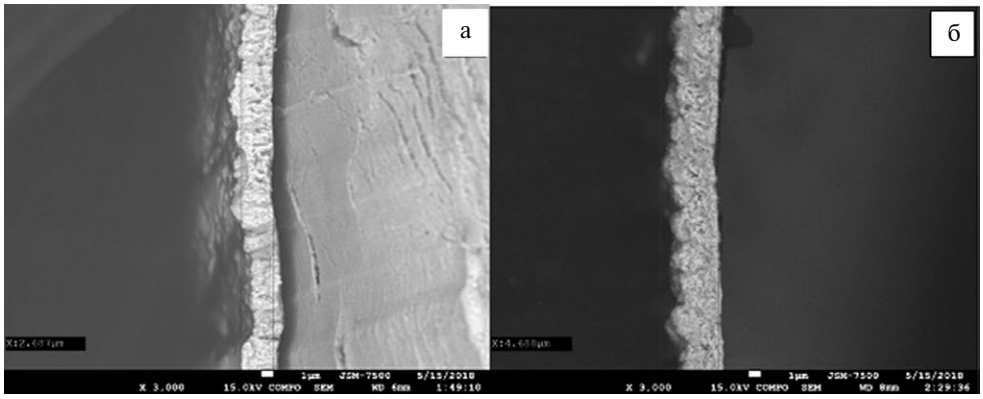

Рис. 2. Микрофотографии срезов палладий-серебряных плёнок, модифицированных способом 1(а) и способом 2(б).

Водородопроницаемость полученных образцов плёнок измеряли с помощью разработанной нами установки на основе микрогазоволюметрического метода [13].

Микрофотографии модифицированной поверхности плёнок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F, приведены на рис. 1.

Средняя толщина слоя модифицирующего покрытия, полученного способом 1, с наибольшим количеством нанопор составила 2,654 мкм (рис. 2а). Толщина модифицирующего покрытия, полученного способом 2, с наибольшим количеством пентаразветвлённых структур “нанозвезд” составила 4,688 мкм (рис. 2б).

На поверхности мембраны, полученной способом 2, образуются пентаразветвлённые структуры, определяемые как “нанозвёзды” [10]. Наибольшее количество пентаразветвлённых структур на поверхности было получено при осаждении плёнок в рабочем растворе в течении 25 мин (табл. 1). Эти плёнки в дальнейшем использовали для измерения водородопроницаемости. При увеличении времени осаждения свыше 25 мин количество пентаразветвлённых структур стало резко уменьшаться, пока не достигло значения в 14,5 на площади образца 10×10 мкм, что сравнялось со значением, полученным для осаждения покрытия в течение 5 мин.

Таблица 1. Зависимость количества пента-разветвленных структур “нанозвёзд” на площади 10×10 мкм и толщины модифицирующего покрытия от времени осаждения плёнок в рабочем растворе

Время, мин	Количество пента-разветвлённых структур “нанозвёзд”	Толщина модифицирующего покрытия, мкм
5	14,5	2,094
10	94,5	2,687
15	181,7	3,437
20	319,8	4,125
25	603,2	4,688
30	138,1	6,281

Как видно из рис. 4, плотность потока водорода и водородопроницаемость для мембраны, модифицированной звёздообразными нанокристаллитами палладия и полученной с использованием электрохимического метода с содержащимся в растворе поверхностно-активным агентом (способ 2), примерно в 1,5–1,7 раза превышают эти значения для мембраны, полученной с образованием нанопор (способ 1).

Ранее нами было установлено, что скорость проникновения водорода для достаточно тонких палладиевых мембран (<10 мкм) в условиях низкой температуры (< 90 °C) и давления (< 0,6 МПа) ограничена стадией диссоциативно-ассоциативных процессов на границах и может быть значительно (до порядка раз) увеличена за счёт ускорения лимитирующей стадии процесса посредством образования на поверхности палладиевого нанопористого покрытия [14]. Известно, что образование на поверхности мембран разветвлённых структур (нанозвёзд) повышает адсорбционную активность поверхности, что сказывается на каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода [15]. Это же является, на наш взгляд, причиной снижения энергетического барьера процесса диссоциации молекул водорода на поверхности мембраны, что приводит к увеличению скорости проникновения водорода через палладиевую мембрану.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-1237.2018.1 и гранта РФФИ 19–42–233004р_мол_а.

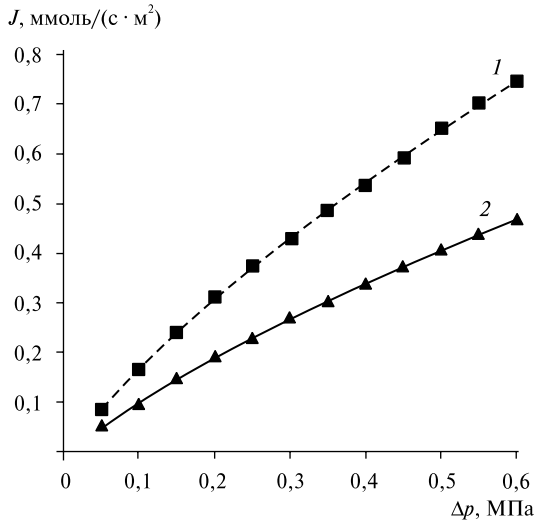

Рис. 3. Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны с покрытием, сделанным способами 1 (*1*), 2 (*2*).

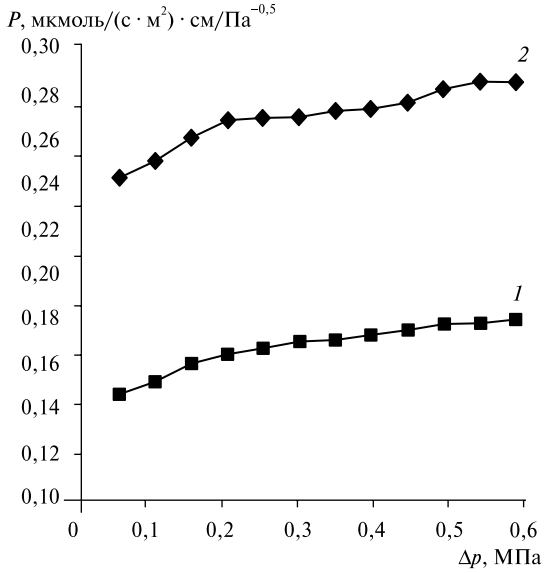

Рис. 4. Зависимость водородопроницаемости от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны с покрытием, синтезированным способами 1 (*1*), 2 (*2*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dittmeyer R., Hollein V., Daub K.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 173. P. 135.
2. *Petriev I.S., Bolotin S.N., Frolov V.Y., et al.* // Bull. Acad. Sci. 2016. V. 80. № 6. P. 624–626.
3. *Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., et al.* // Petroleum Chem. 2017. V. 57. № 11. P. 935–946.
4. *Фромм Е., Гебхардт Е.* Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
5. *Petriev I.S., Frolov V.Y., Bolotin S.N., et al.* // Rus. Phys. J. 2015. V. 58. № 8. P. 1044–1048.
6. *Джимал С.С., Басов А.А., Волченко Н.Н. и др.* // ДАН. 2017. Т. 476. № 5. С. 584–587.
7. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M., et al.* // Petroleum Chem. 2017. V. 57. № 13. P. 1219–1227.
8. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M., et al.* / Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 43. № 1. P. 198–207.
9. *Kharisov B.I., Kharissova O.V., Ortiz-Méndez U.* Handbook of less — common nanostructures Boca Raton (FL): Taylor & Francis Group, 2012. 828 p.
10. *Barbosa S., Agrawal A., Rodriguez-Lorenzo L., et al.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 18. P. 14943–14950.
11. *Kumar P.S., Pastoriza-Santos I., Rodriguez-Gonzalez B., et al.* // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 1. P. 015606/1–015606/6.
12. *Wu H.-L., Chen C.-H., Huang M.H., et al.* // Chemistry of Materials. 2009. V. 21. № 1. P. 110–114.
13. *Petriev I.S., Bolotin S.N., Frolov V.Y., et al.* // Bull. Rus. Acad. Sci. 2018. V. 82. № 7. P. 807–810.
14. *Petriev I.S., Frolov V.Y., Bolotin S.N., et al.* // Rus. Phys. J. 2018. V. 60. № 9. P. 1611–1617.
15. *Qin Yu-Ling, Zhang Xin-Bo, Wang Jun, et al.* // J. Materials Chemistry. 2012. V. 22. P. 14861–14863.

SYNTHESIS AND GAS TRANSPORT PARAMETERS OF MEMBRANES MODIFIED BY STAR-SHAPED NANOCRYSTALLINE PALLADIUM

I. S. Petriev[1,2], S. N. Bolotin[2], V. Yu. Frolov[1,2], M. G. Baryshev[1,2]

[1]Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation

[2]Federal Research Center The Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS A.B. Lisitsyn December 24, 2018

Received January 17, 2019

Methods have been developed to modify the surface of Pd–23%Ag alloy films in order to increase the rate of hydrogen transfer with appearance of palladium coatings of the "nanostar" and "nanopore" types. The gas transport parameters of the membranes which surface is activated using the developed methods were investigated. The modification of surface of Pd–Ag films synthesized by star-like palladium nanocrystallites allows achieving a hydrogen flux density of up to 0.75 mmol / ($s \cdot m^2$) – that is 1.7 times more than in case of modification modified by "nanopore" type coating of sufficiently thin palladium membranes (< 10 μm) under low temperature (<100 °C) and pressure (<0.6 MPa).

Keywords: membrane technology, composite films, nanostructured surface, nanostars, surface modification, hydrogen carriers, hydrogen permeability, high-purity hydrogen, oxygen-hydrogen fuel cell.