

03

Перенос водорода металлами 5-й группы: достижение максимальной плотности потока сквозь ванадиевую мембрану

© В.Н. Алимов, А.О. Буснюк, М.Е. Ноткин, А.И. Лившиц

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. М.А. Бонч-Бруевича
E-mail: livshits@sut.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2013 г.

Исследовано пропускание водорода 100-микронными мембранами из ванадия и палладия в диапазоне давлений $1 \cdot 10^{-8}$ – $4.5 \cdot 10^{-1}$ МПа при температуре 400°C . Обе стороны ванадиевой мембраны были покрыты слоем палладия толщиной $2 \mu\text{m}$ (Pd–V–Pd) для ускорения диссоциативного прилипания и ассоциативной десорбции молекул H_2 . При низких давлениях плотности потоков водорода через ванадиевую и палладиевую мембраны практически одинаковы, при высоких — плотность потока через ванадиевую мембрану становится в 16 раз выше, чем через палладиевую, достигая значения $2.4 \text{ scc}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$. Эта плотность проникающего потока водорода превосходит наблюдавшуюся когда-либо прежде с мембранами из металлов 5-й группы, а также с любыми другими безпорными металлическими мембранами.

Считается, что палладий и его сплавы обладают уникальными свойствами в отношении транспорта водорода [1]. Соответственно мембраны из сплавов палладия применяются для выделения водорода из газовых смесей [1]. Однако в последнее время было установлено, что транскристаллический перенос водорода с наивысшей скоростью происходит через ОЦК-решетки металлов 5-й группы (V, Nb, Ta) [2–5]. В частности, эта скорость более чем на порядок превосходит скорость переноса водорода через решетки палладия и его сплавов. Среди металлов 5-й группы быстрее всего транспорт водорода происходит в ванадии. Соответственно именно мембраны на основе ванадия представляются наиболее подходящими для достижения рекордных значений плотности проникающего потока водорода.

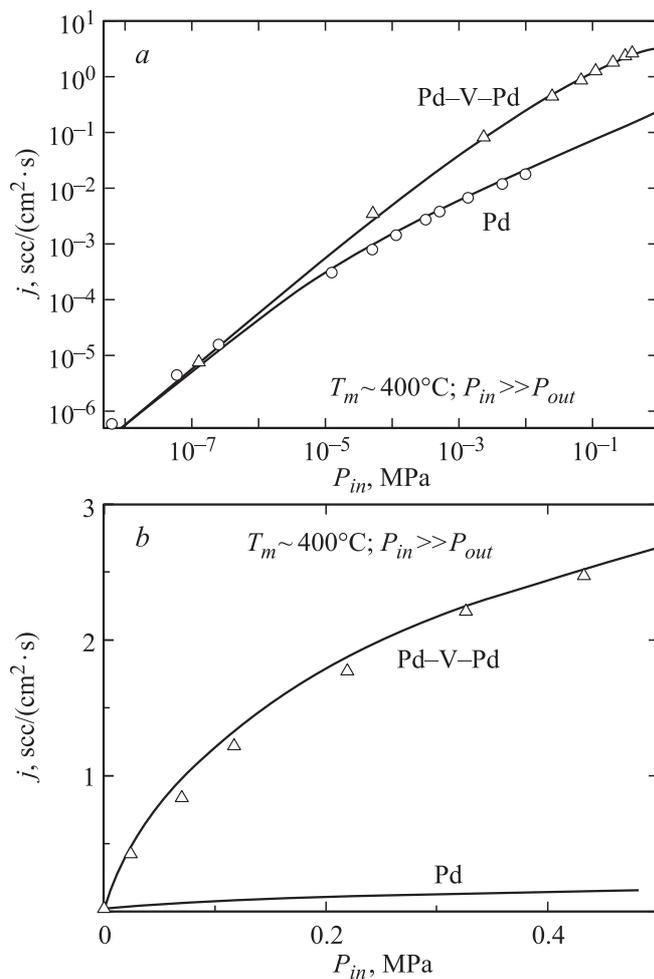
С другой стороны, начиная с 30-х годов прошлого столетия обсуждается вопрос о предельном значении плотности потока водорода через

металлическую мембрану с точки зрения его возможных ограничений как диссоциативно-ассоциативными процессами абсорбции–выделения на границах, так и объемной диффузией в условиях неразбавленного раствора водорода в металле. В этом контексте экспериментальное достижение наивысших значений плотности потока водорода сквозь металлическую мембрану представляет интерес для понимания механизмов переноса водорода металлами.

В нашем эксперименте водород проникал через мембрану из ванадия толщиной $100\ \mu\text{m}$ в форме диска диаметром $10\ \text{mm}$, приваренного контактной сваркой к держателю из нержавеющей стали [2]. Известно, что поверхность ванадия, если она не находится в условиях сверхвысокого вакуума, покрыта окисной пленкой, блокирующей диссоциативное прилипание и ассоциативную десорбцию молекул H_2 [6,7]. Поэтому с целью активации поверхности мембраны обе стороны ванадиевой мембраны были покрыты слоем палладия толщиной $2\ \mu\text{m}$, осажденным путем магнетронного распыления. Таким образом, исследовалась мембрана Pd–V–Pd. Для сравнения в тех же условиях проводился эксперимент с мембраной из чистого палладия, той же толщины и формы. Перед началом экспериментов с водородом входная и выходная поверхности обеих мембран выдерживались в кислороде ($0.01\ \text{Pa}$) при 400°C с целью удаления углеродных загрязнений. Возможность варьирования входного давления P_{in} в широких пределах (от 10^{-8} до $0.45\ \text{MPa}$) позволяла наблюдать в рамках одного эксперимента проникающий поток водорода, определяемый разными механизмами его переноса [2]. Заметим, что мембрана выдерживала давление $0.45\ \text{MPa}$ без какой-либо опоры. Выходное давление было всегда много ниже входного.

Зависимости плотности проникающего потока j от давления водорода P_{in} при 400°C для мембран из ванадия (Pd–V–Pd) и палладия представлены на рисунке.

Можно видеть, что в области высоких давлений плотность потока сквозь мембрану Pd–V–Pd в 16 раз выше, чем через мембрану из палладия, и ее абсолютная величина достигает значения $2.4\ \text{scc}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$. Эта плотность проникающего потока является наивысшей из когда-либо наблюдавшихся как с мембранами из металлов 5-й группы, так и с любыми другими безопорными (не ультратонкими) металлическими мембранами.



Плотность потока водорода сквозь ванадиевую (Pd-V-Pd) и палладиевую мембраны одинаковой толщины ($100 \mu\text{m}$) при 400°C в зависимости от входного давления водорода P_{in} , представленная в двойном логарифмическом (a) и линейном (b) масштабах. Сплошные линии — результат численного расчета при α и D_V , не зависящих от давления ($\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$ и $D_V = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$).

При снижении давления разница плотностей потока j сквозь ванадиевую (Pd–V–Pd) и палладиевую мембраны начинает уменьшаться и при достаточно низких давлениях практически исчезает. Этот факт имеет следующее объяснение. Благодаря диссоциативному характеру абсорбции водорода металлами, проникающий поток лимитируется разными процессами в зависимости от давления. При низком давлении лимитирующим процессом является диссоциативное прилипание молекул H_2 к поверхности [2]. Поскольку поверхность обеих мембран образована палладием, вероятности диссоциативной абсорбции молекул H_2 (коэффициенты прилипания α) для них одинаковы: $\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$ (значение α непосредственно определяется из представленных значений j при низких P_{in} , исходя из того, что проникающий поток определяется здесь скоростью диссоциативного прилипания H_2). Соответственно одинаковы и потоки, проникающие через обе мембраны. В этом режиме транспорта водорода проникающий поток j , согласно теории, пропорционален давлению P_{in} [2], что и имеет место при низких давлениях (см. рисунок, a).

При высоких давлениях проникновение через мембрану лимитируется скоростью транскристаллического переноса атомов водорода через металлическую решетку [2]. Поскольку скорость транскристаллического переноса водорода через ванадий много выше, чем через палладий, плотность потока сквозь ванадиевую (Pd–V–Pd) мембрану оказывается соответственно выше, чем через палладиевую. Согласно теории, когда проникновение водорода через металлическую мембрану лимитируется переносом через ее объем, плотность потока $j \sim \sqrt{P_{in}}$, что и демонстрируют зависимости $j(P_{in})$ в области высоких давлений, представленные на рисунке, a .

Зададимся вопросом, какие следствия для представлений о переносе водорода в металлах и о транспорте водорода через металлические мембраны вытекают из представленных результатов? Рассмотрим, как соотносится полученная плотность потока сквозь ванадиевую (Pd–V–Pd) мембрану с теоретически ожидаемой в том идеальном случае, когда можно полностью пренебречь влиянием (А) процессов на границах газ–металл и (Б) высокой концентрации растворенного водорода и соответствующим снижением, благодаря этому, коэффициента диффузии.

В этом случае [2]

$$j \approx 0.5 \frac{\sqrt{P_{in}}}{\frac{l_V}{S_V D_V} + \frac{l_{Pd}}{S_{Pd} D_{Pd}}}, \quad (1)$$

где S_V и D_V — растворимость и коэффициент диффузии водорода в ванадии для разбавленных растворов, l_V — толщина ванадиевой мембраны и l_{Pd} — толщина палладиевого покрытия (суммарная для двух сторон). Принимая

$$S_{Pd} = 4.45 \cdot 10^{17} \exp(10157(\text{J/mol})/RT) \text{ atom H}/(\text{cm}^3 \cdot \text{Pa}^{0.5}),$$

$$S_V = 1.5 \cdot 10^{17} \exp(32646(\text{J/mol})/RT) \text{ atom H}/(\text{cm}^3 \cdot \text{Pa}^{0.5}),$$

$$D_{Pd} = 5.25 \cdot 10^{-3} \exp(-24077(\text{J/mol})/RT) \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$D_V = 3.5 \cdot 10^{-4} \exp(-4807(\text{J/mol})/RT) \text{ cm}^2/\text{s} [5],$$

$$l_{Pd} = 2(2 \cdot 10^{-4}) \text{ cm} \text{ и } l_V = 0.01 \text{ cm}, \text{ получаем из (1) для } 400^\circ\text{C} \text{ и } P_{in} = 0.45 \text{ MPa}, j = 3.6 \text{ scc}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}).$$

Можно видеть, что экспериментальное значение максимальной плотности потока лишь в 1.5 раза ниже теоретического, полученного для случая разбавленного раствора водорода в ванадии и пренебрежимой роли кинетики пограничных процессов. Заметим, наши экспериментальные условия далеки от этой идеализации.

Действительно, в условиях нашего эксперимента (400°C , 0.45 MPa) равновесная концентрация H в V достигает значения $\text{H}/\text{V} \approx 0.5$ [8], т. е. раствор отнюдь не является разбавленным. Соответственно можно было бы ожидать здесь снижения коэффициента диффузии D_V , как это наблюдалось в ряде работ (например, [4]) и, как следствие, существенного снижения плотности проникающего потока в области высоких давлений по сравнению с величиной j , получаемой экстраполяцией зависимости $j \sim \sqrt{P_{in}}$ (соотношение (1)).

Нельзя считать пренебрежимой и роль скорости диссоциативно-ассоциативных процессов абсорбции и выделения водорода на границах мембраны с газом. Действительно, согласно вышесказанному, коэффициент диссоциативного прилипания молекул H_2 к палладиевому покрытию α составляет $4 \cdot 10^{-4}$ (отнюдь не величину порядка 1, как это характерно для атомно-чистой поверхности палладия). С учетом этого значения α произведен численный расчет плотности потока j в зависимости от P_{in} , результаты которого представлены на рисунке. В этом расчете использовались известные значения растворимости водорода в ванадии, в том числе в области высоких концентраций ($\text{H}/\text{V} > 0.1$) [8], где растворимость уже заметно зависит от давления.

При этом предполагалось, что известное для разбавленного раствора H в V значение коэффициента диффузии D_V [7] остается неизменным и при высоких концентрациях H (по крайней мере, вплоть до $H/V \approx 0.5$). Из того что рассчитанная таким образом зависимость j от P_{in} практически совпадает с экспериментальной при всех P_{in} вплоть до самых высоких (см. рисунок), можно заключить, что D_V действительно практически не меняется при переходе от разбавленного раствора H в V к концентрированному, по крайней мере, до концентрации $H/V \approx 0.5$. Заметим, что в литературе обычно сообщается о существенном снижении коэффициента диффузии водорода при таких концентрациях. Например, Zhang et al. [4] нашли, что коэффициент диффузии водорода в ниобии падает при этом приблизительно в 3 раза, что авторы и считают причиной того, что плотность потока сквозь мембрану Pd–Nb–Pd оказалась втрое ниже ожидаемой.

Таким образом, мы приходим к выводу, что коэффициент диффузии водорода в ванадии сохраняет свою высокую (рекордную среди всех металлов) величину вплоть до весьма высоких концентраций растворенного водорода, что и является необходимым условием достижения наблюдаемой высокой плотности проникающего потока.

С другой стороны, несмотря на то что роль диссоциативно-ассоциативных процессов на границах тем менее существенна, чем выше давление [2], при коэффициенте прилипания $\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$ эти процессы еще заметно замедляют транспорт водорода через ванадиевую мембрану даже при самых высоких исследованных давлениях (0.45 МПа), и поэтому наблюдаемая максимальная плотность проникающего потока все-таки приблизительно в 1.5 раза ниже той, которую следует ожидать при существенно более высоких значениях α .

Авторы благодарны В.Б. Авакову и М.А. Касаткину за интерес к работе и ее поддержку, Д.А. Лившицу за помощь в нанесении палладиевого покрытия и И.П. Григориади за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] Peters T.A., Stange M., Bredesen R. // J. Membr. Sci. 2011. V. 378. P. 28–34.
- [2] Alimov V.N., Hatano Y., Busnyuk A.O., Livshits D.A., Notkin M.E., Livshits A.I. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 7737–7746.

- [3] Paglieri S.N., Wermer J.R., Buxbaum R.E., Ciocco M.V., Howard B.H., Morreale B.D. // *Energy Materials*. 2008. V. 3. P. 169–176.
- [4] Zhang G.X., Yukawa H., Watanabe N., Saito Y., Fukaya H., Morinaga M., Nambu T., Matsumoto Y. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. P. 4419–4423.
- [5] Hatano Y., Watanabe K., Livshits A., Busnyuk A., Alimov V., Nakamura Y., Hashizume K. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 127. P. 204 707.
- [6] Hatano Y., Livshits A.I., Busnyuk A., Alimov V., Matsuyama M. // *Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center. University of Toyama, Japan, 2012. V. 31. P. 33–48.*
- [7] *Gase und Kohlenstoff in Metallen* / Ed. by E. Fromm, E. Gebhardt. Berlin: Springer, 1976. P. 747.
- [8] Schober T. // *Solid State Phenomena*. 1996. V. 49–50. P. 357–422.