

03.1;06.5;08.1

Аномальные кинетические характеристики транспорта водорода через Pd–Cu-мембраны, модифицированные пентадвойникованными цветкообразными нанокристаллитами с высокоиндексными гранями

© И.С. Петриев^{1,2}, П.Д. Пушанкина¹, И.С. Луценко¹, М.Г. Барышев^{1,2}¹ Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия² Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: petriev_iliya@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2021 г.

Принято к публикации 11 мая 2021 г.

Разработана методика, позволившая впервые достичь пятикратной симметрии в палладиевых нанокристаллитах, выращенных на поверхности пленки Pd–Cu. Модификация мембраны Pd–40% Cu пентадвойникованными нанокристаллитами с высокоиндексными гранями позволила достичь сверхвысокой проницаемости по водороду вплоть до $10.1 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ при 100°C . Такая проницаемость, сопоставимая по величине с проницаемостью высокотемпературных аналогов, является аномальной, поскольку предсказанные значения должны быть более чем в 2 раза ниже полученных. Данный результат обусловливается ускорением диссоциативной адсорбции и рекомбинативной десорбции на поверхности за счет сверхвысокой активности пентадвойникованных частиц по отношению к реакциям с участием водорода, что подтверждается данными по селективности разработанных мембран.

Ключевые слова: палладийсодержащие мембраны, наноструктурированная поверхность, нанокристаллиты, пентадвойникованные частицы, водородопроницаемость.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.16.51328.18825

Функциональные покрытия на основе благородных металлов, состоящие из нанокристаллитов различной структуры, вызывают научный интерес, обусловленный их уникальными физическими и химическими свойствами [1–3]. По мере приближения размеров кристаллитов к наноуровню отношение величины поверхности к объему пропорционально увеличивается и эффекты наноразмерной области становятся более выраженными [4]. Свойства покрытий зависят не только от размеров, но и от формы кристаллитов, варьирующейся от правильной геометрической [5,6] до специфической разветвленной [7,8]. Наибольший интерес в данном случае представляют пентагонально структурированные многократно двойникованные частицы с осями симметрии пятого порядка, запрещенными законами классической кристаллографии. Как известно [9,10], наночастицы палладия являются универсальным катализатором различных реакций. Включение в такие частицы высокоиндексных граней и их склонность к многократному двойникованию с образованием дефектов упаковки и границ двойных плоскостей приводят к созданию большого количества недостаточно скоординированных участков на металлической поверхности. Это обеспечивает сверхвысокую активность пентадвойникованных нанокристаллитов палладия по отношению к реакциям с участием водорода.

Такая особенность нанокристаллитов пентадвойникованной конфигурации позволяет применять их в раз-

личных приложениях, из которых наиболее перспективным является мембранное. Одним из критических недостатков используемых на данный момент палладийсодержащих мембран является невысокая водородопроницаемость или полное ее отсутствие при низких температурах [11–13], что ограничивает их применение в низкотемпературных устройствах. Преодолеть это можно путем модификации поверхности мембраны высокодисперсным покрытием, которое может влиять на ускорение поверхностных (диссоциативно-ассоциативных) стадий и тем самым интенсифицировать транспорт водорода [14]. Поэтому основной целью настоящей работы было получение кристаллографически нетипичного пентагонально структурированного покрытия с многократно увеличенным количеством активных центров, а также оценка его влияния на газотранспортные характеристики палладий-медных мембран в низкотемпературном режиме работы (до 100°C).

Нанесение двух типов наноструктурированных покрытий на обе стороны пленки Pd–40% Cu осуществлялось методом электрохимического осаждения на потенциостате-гальваностате Р-40Х фирмы „Элинс“ следующими способами:

1. Классическая палладиевая чернь или „наночастицы“. Перед нанесением наноструктурированного функционального слоя пленки Pd–Cu подвергались промывке и обезжириванию. После этого подготовленная фольга помещалась на инертном держателе в электро-

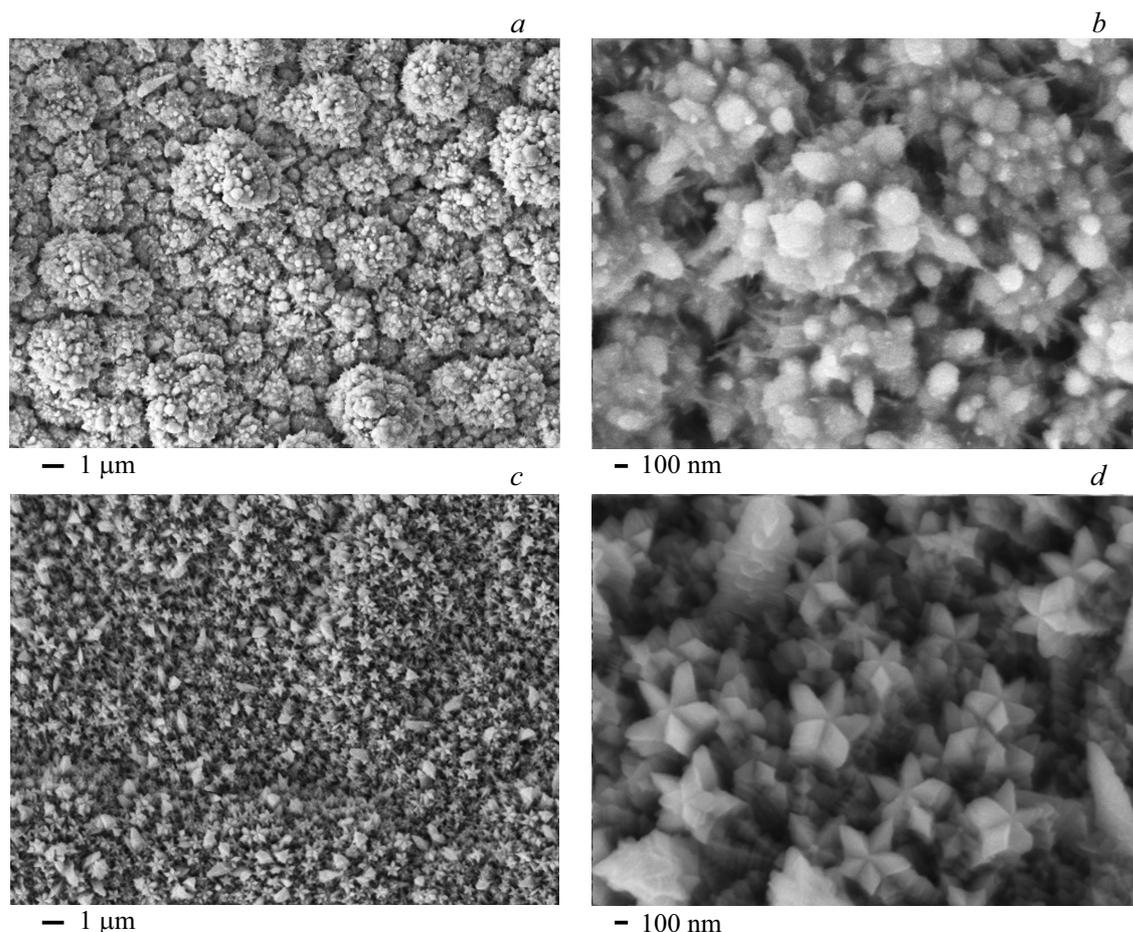


Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленок Pd–40%Cu, модифицированных методами „наночастицы“ (*a, b*) и „наноцветы“ (*c, d*).

литическую ячейку для анодной поляризации в соляной кислоте (0.1 M), а затем для катодной поляризации в серной кислоте (0.05 M). Обе операции проводились при постоянной плотности тока $10\text{--}20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Далее ячейка заполнялась рабочим раствором хлорида палладия (2% H_2PdCl_4) и проводилось осаждение высокодисперсного палладиевого покрытия при плотности тока $5\text{--}6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, после осаждения пленка промывалась бидистиллятом.

2. Пентадвойникованные структуры или „наноцветы“. Для получения структур данного типа был изменен ряд параметров по сравнению с классическим методом: в рабочий раствор был добавлен цетилтриметиламмоний бромид, а также понижена плотность тока при осаждении до $3\text{--}4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, что позволяло частицам выстраиваться в строго определенные формы, ранее не достигнутые при использовании других методов.

Микроскопия полученных пленок проводилась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7500F. Исследование газотранспортных параметров разработанных модифицированных образцов мембран Pd–40%Cu осуществлялось на установке водородопроницаемости по методике, описанной в [15].

В ходе работы было изготовлено две серии образцов модифицированных мембран Pd–40%Cu. В первой серии пленки были модифицированы классическим методом палладиевой черни со сферическим типом частиц. Во второй серии применялся метод модификации „наноцветы“ с пентадвойникованным типом частиц. Микрофотографии поверхности двух видов разработанных образцов представлены на рис. 1.

Модифицированные образцы мембран Pd–40%Cu были исследованы в процессах переноса водорода в диапазоне давлений 0.05–0.3 МПа и температур 25–100°C. По результатам эксперимента (рис. 2, *a*) наибольшее значение плотности потока водорода для мембран, модифицированных пентагонально структурированными нанокристаллитами, при 100°C составило $10.1\text{ mmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Такую проницаемость можно считать аномальной, поскольку предсказываемые значения плотности проникающего потока должны быть схожи с таковыми для мембран, модифицированных классической чернью. Несмотря на близкую шероховатость (12.1 для „наночастиц“ и 14.4 для „наноцветов“) модифицирующих покрытий, полученное значение в 2.2 раза превышает предполагаемое. Вероятно, достижение

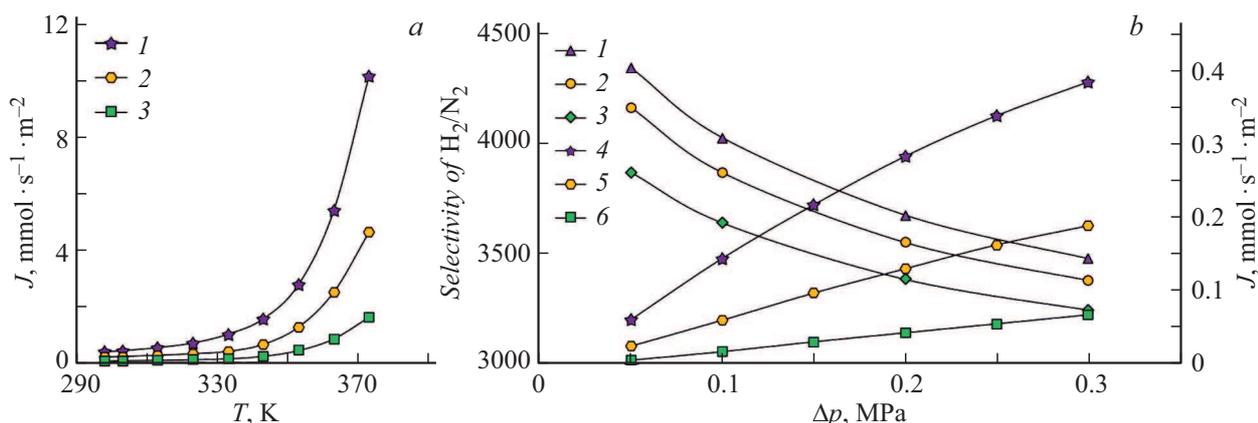


Рис. 2. *a* — температурная зависимость плотности потока водорода при $\Delta p = 0.3$ МПа через мембрану Pd–40%Cu, модифицированную методами „наноцветы“ (1), „наночастицы“ (2), и гладкую мембрану (3). *b* — зависимость плотности потока (1–3) и селективности H_2/N_2 (4–6) при 25°C от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны Pd–40%Cu, модифицированной методами „наноцветы“ (1, 4), „наночастицы“ (2, 5), и гладкой мембраны (3, 6).

подобного эффекта возможно благодаря не только увеличению шероховатости путем образования достаточно развитого поверхностного слоя, но и созданию заданной структуры нанокристаллитов. Включение высокоиндексных граней и образование дефектов упаковки и границ двойников в полученных пентадвойникованных нанокристаллитах являются ключом к созданию на их основе покрытий со сверхвысокой активностью по отношению к реакциям с участием водорода. Это сказывается на ускорении поверхностных стадий транспорта водорода и, как следствие, интенсификации проникающего потока через разрабатываемые низкотемпературные мембраны, при этом демонстрируются показатели проникновения водорода, сопоставимые с таковыми для высокотемпературных аналогов.

Селективность испытываемых мембран, модифицированных методами „наночастицы“ и „наноцветы“, определялась по соотношению проникающих потоков H_2 и N_2 . Согласно полученным данным (рис. 2, *b*), наибольшее значение проницаемости H_2/N_2 наблюдалось для мембран с пентагонально структурированным покрытием 3479 при 0.3 МПа. Данные по селективности подтверждают отсутствие ошибки эксперимента и удостоверяют, что аномально высокая проницаемость обосновывается транскристаллическим переносом водорода, а не наличием дефектов в мембране (уплотнений, микроотверстий и др.).

Таким образом, в работе впервые достигнута пятикратная симметрия в палладиевых нанокристаллитах, синтезированных на палладий-медной пленке. Модификация мембраны Pd–40%Cu такими пентадвойникованными частицами позволила достичь аномально высокой проницаемости по водороду вплоть до $10.1 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Это стало возможным благодаря созданию на поверхности мембран нанокристаллитов неклассической структуры, обладающих сверхвысокой

активностью по отношению к реакциям с участием водорода.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 20-42-235001, государственного задания Кубанского государственного университета № FZEN-2020-0022 и Кубанского научного фонда в рамках гранта № НИП-20.1/13.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.Ф. Копытов, В.В. Малышко, А.А. Елкина, А.В. Моисеев, С.С. Джимаков, А.А. Басов, М.Г. Барышев, Изв. вузов. Физика, **63** (6), 82 (2020). DOI: 10.17223/00213411/63/6/82 [Пер. версия: 10.1007/s11182-020-02128-x].
- [2] E.Y. Mironova, A.A. Lytkina, M.M. Ermilova, N.V. Orekhova, N.A. Zhilyaeva, N.R. Roshan, V.M. Ievlev, A.B. Yaroslavtsev, Pet. Chem., **60** (11), 1232 (2020). DOI: 10.1134/S0965544120110158
- [3] И.С. Петриев, М.Г. Барышев, К.А. Воронин, И.С. Луценко, П.Д. Пушанкина, Г.Ф. Копытов, Изв. вузов. Физика, **63** (3), 97 (2020). DOI: 10.17223/00213411/63/3/97 [Пер. версия: 10.1007/s11182-020-02056-w].
- [4] Z.-Y. Zhou, N. Tian, J.-T. Li, I. Broadwell, S.-G. Sun, Chem. Soc. Rev., **40** (7), 4167 (2011). DOI: 10.1039/c0cs00176g
- [5] Q. Li, M. Shao, S. Zhang, X. Liu, G. Li, K. Jiang, Y. Qian, J. Cryst. Growth, **243** (2), 327 (2002). DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01531-2
- [6] B. Zhu, H. Guesmi, J. Creuze, B. Legrand, C. Mottet, Phys. Chem. Chem. Phys., **17** (42), 28129 (2015). DOI: 10.1039/C5CP00491H

- [7] R.G. Weiner, C.J. DeSantis, M.B.T. Cardoso, S.E. Skrabalak, *ACS Nano*, **8** (8), 8625 (2014). DOI: 10.1021/nn5034345
- [8] E. Ye, M.D. Regulacio, S.-Y. Zhang, X.J. Loh, M.-Y. Han, *Chem. Soc. Rev.*, **44** (17), 6001 (2015). DOI: 10.1039/C5CS00213C
- [9] I. Petriev, P. Pushankina, I. Lutsenko, N. Shostak, M. Baryshev, *Nanomaterials*, **10** (10), 2081 (2020). DOI: 10.3390/nano10102081
- [10] M.E. King, M.L. Personick, *Nanoscale*, **9** (45), 17914 (2017). DOI: 10.1039/c7nr06969c
- [11] C. Zhao, B. Sun, J. Jiang, W. Xu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45** (35), 17540 (2020). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.250
- [12] В.Н. Алимов, А.О. Буснюк, М.Е. Ноткин, А.И. Лившиц, *Письма в ЖТФ*, **40** (5), 88 (2014). [Пер. версия: 10.1134/S1063785014030031].
- [13] C.H. Lee, Y.S. Jo, Y. Park, H. Jeong, Y. Kim, H. Sohn, C.W. Yoon, S.W. Nam, H.C. Ham, J. Han, *J. Membr. Sci.*, **595**, 117506 (2020). DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117506
- [14] И.С. Петриев, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов, М.Г. Барышев, *ДАН*, **486** (2), 163 (2019). DOI: 10.31857/S0869-56524862163-167 [Пер. версия: 10.1134/S1028335819050057].
- [15] I. Petriev, P. Pushankina, S. Bolotin, I. Lutsenko, E. Kukueva, M. Baryshev, *J. Membr. Sci.*, **620**, 118894 (2021). DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118894