

УДК 539.23; 539.25; 620.92

## ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИ НЕТИПИЧНОГО ПЕНТАГОНАЛЬНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОКРЫТИЯ НА ЛИМИТИРУЮЩУЮ СТАДИЮ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТРАНСПОРТА ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ Pd–Cu МЕМБРАНЫ

© 2021 г. И. С. Петриев<sup>1,2,\*</sup>, П. Д. Пушанкина<sup>1</sup>, И. С. Луценко<sup>1</sup>, М. Г. Барышев<sup>1,2</sup>

Представлено академиком РАН А.Б. Лисицыным 07.04.2021 г.

Поступило 12.04.2021 г.

После доработки 18.06.2021 г.

Принято к публикации 23.06.2021 г.

Продемонстрирован новый подход к ускорению поверхностных процессов транспорта водорода через Pd–40%Cu мембраны, путем нанесения развитого каталитического покрытия, состоящего из наночастиц с совершенно новой кристаллографически нетипичной пентагональной структурой. Благодаря наличию у таких частиц высокоиндексных граней с большим количеством реакционно-способных недокоординированных атомов значительно увеличивается количество локализованных потенциально более активных областей поверхности мембраны. Такая модификация приводит к сдвигу лимитирующей стадии, существенно ускоряя рекомбинативную десорбцию на поверхности, и увеличению влияния стадии диффузии. Это улучшает газотранспортные характеристики мембраны, позволяя достичь проницаемости до  $8.9 \text{ ммоль с}^{-1} \text{ м}^{-2}$  в низкотемпературном режиме (до  $100^\circ\text{C}$ ). Полученное значение превышает до 6 раз соответствующее значение для гладких мембран и до 2 раз для мембран, модифицированных классической палладиевой чернью.

*Ключевые слова:* палладийсодержащие мембраны, композитные пленки, наноструктурированная поверхность, пентагонально структурированные частицы, водородопроницаемость, поверхностные эффекты

DOI: 10.31857/S268674002104012X

Стремительное развитие водородной энергетики приводит к увеличению спроса на водород высокой степени чистоты. Одним из наиболее востребованных методов для современной промышленности представляется метод мембранного выделения водорода посредством целлюлозно-металлических палладийсодержащих мембран, обладающих рядом преимуществ относительно других существующих аналогов [1–3]. Но в то же время стабильное массовое производство высокоэффективных устройств диффузионной очистки водорода до сих пор не реализовано, поскольку мембраны на основе палладия обладают некоторыми недостатками, например, высокой стоимостью и склонностью к охрупчиванию при термостабильности в атмосфере водорода [4]. Одним из перспективных решений устранения указанных недостатков является легирование палладия медью, что позволит устранить фазовый переход и преимущественно избавиться от водородного

охрупчивания. Также это позволит снизить расход благородного металла, а следовательно, стоимость мембран. Помимо этого, важно отметить, что наименее разработанной остается область низкотемпературных мембранных устройств, способных работать при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$ . Основной проблемой таких мембран является кинетическое торможение достижения равновесия, вызванное затруднением перехода молекулярного водорода через металлическую поверхность [5].

Поскольку перенос водорода через палладийсодержащую мембрану – процесс многостадийный, то и скорость транспорта определяется кинетикой наиболее медленной стадии. Выделяют два основных лимитирующих режима: поверхностный (проницаемость пропорциональна давлению,  $n = 1$ ) и объемный – диффузия ( $n = 0.5$ ). Выбор стадии ограничения определяется рядом параметров и условий эксперимента: температурой, давлением, толщиной металлической фольги, состоянием поверхности и другими. Так, при использовании достаточно толстых мембран в высокотемпературном режиме работы процесс становится диффузионно-ограниченным и полностью подчиняется закону Сиверта [6–8]. В про-

<sup>1</sup> Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

<sup>2</sup> Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

\*E-mail: petriev\_iliya@mail.ru

тивном случае, когда наблюдается отклонение от привычного закона, можно судить о поверхностном лимитировании переноса водорода [9–11]:

$$J = \frac{\sigma k_l}{2} p, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – коэффициент шероховатости поверхности, определяемый как отношение реальной площади к геометрической площади поверхности, а  $k_l$  – феноменологическая постоянная, известная как постоянная адсорбции.

Частично преодолеть поверхностное ограничение и увеличить проницаемость мембран можно путем их поверхностной активации. Одним из таких способов является модифицирование поверхности наноструктурированным высокодисперсным функциональным слоем палладия, способным хемосорбировать водород [12–14]. Нанесение такого покрытия позволит увеличить количество активных центров и повысить коэффициент шероховатости, что должно значительно ускорить протекание диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности мембраны.

При синтезе подобных функциональных покрытий весьма важным является контроль размера и формы частиц, расположение атомов на поверхности, поскольку перечисленные особенности могут влиять на физико-химические свойства получаемых структур. Так, включение граней с высоким индексом в морфологию поверхности палладийсодержащих наноматериалов повышает их селективность и активность по отношению к реакциям с участием водорода [15]. Такой эффект обуславливается наличием активных поверхностей с большим количеством реакционноспособных недокоординированных атомов, выступающих в роли активных центров [16].

Поэтому основной целью настоящего исследования стала интенсификация процесса низкотемпературного транспорта водорода путем нанесения кристаллографически нетипичного пентагонально структурированного покрытия на поверхность тонкой Pd–40%Cu-пленки, исследование его влияния на лимитирующую стадию, а также сравнение полученных результатов с результатами для немодифицированных мембран и модифицированных классической чернью. Достижение данной цели сделает возможным создание мембран, работоспособных при достаточно низких температурах, вплоть до 25°C. Такие мембраны смогут стать основой для создания устройств, применяемых в процессах диффузионной очистки водорода, электролитического разделения изотопов водорода [17] и др.

Синтез наноструктурированного высокодисперсного покрытия на поверхности Pd–40%Cu-фольги толщиной 30 мкм осуществляли двумя методами:

1. Метод “наночастицы”, или классический метод нанесения палладиевой черни. Перед процессом осаждения производилась подготовка экспериментальных образцов цельнометаллической палладий-медной фольги путем промывания и обезжиривания. Для осуществления процесса синтеза подготовленные пленки закрепляли в электролитической ячейке на инертном держателе. Далее производили анодную в 0.1 М HCl и катодную в 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> поляризацию при заданной на потенциостат-гальваностате Р-40Х плотности тока 10–20 мА/см<sup>2</sup>. После чего выполнялось непосредственно осаждение мелкодисперсного покрытия при плотности тока 5–6 мА/см<sup>2</sup> в рабочем растворе H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (2%). По окончании осаждения пленка промывалась бидистиллятом. Модифицирование экспериментальных образцов выполнялось с обеих сторон.

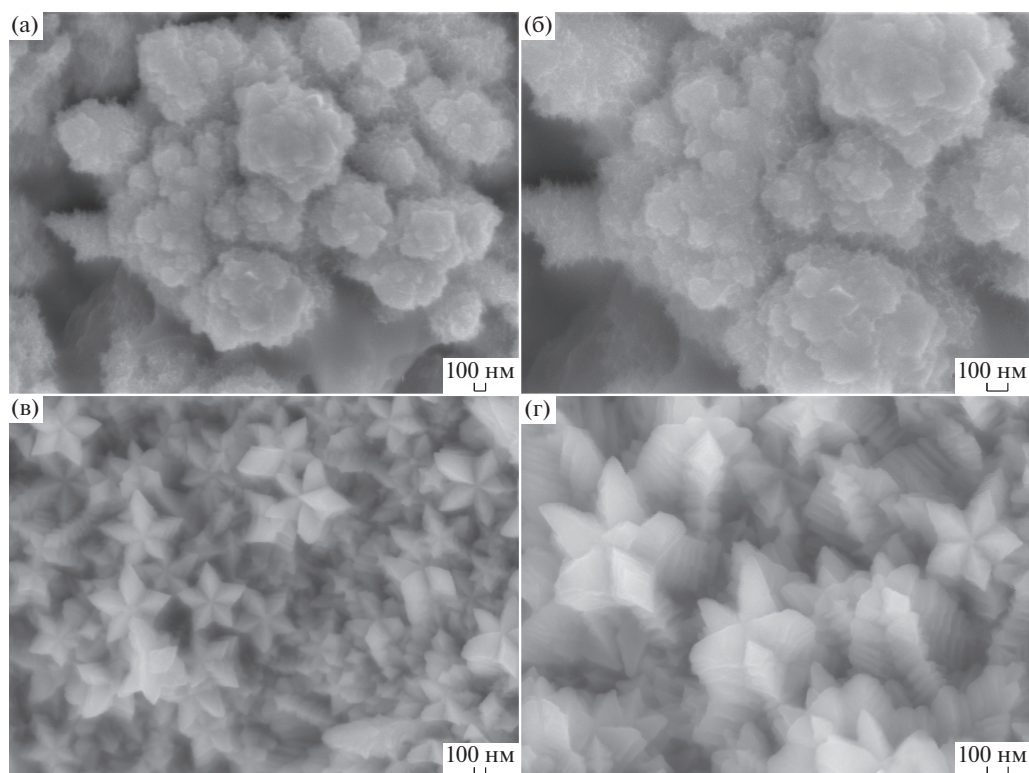
2. За основу метода синтеза нового пентагонально структурированного покрытия был взят предыдущий метод, который обладал рядом важных отличий. Наряду с хлоридом палладия в рабочий раствор был добавлен ПАВ тетрабутиламмоний бромид 0.01М и нитрат серебра 0.005М. Скорость осаждения была снижена до 3–4 мА/см<sup>2</sup>. После стадии электролитического осаждения образец выдерживался в течение 2–8 ч в рабочем растворе для перекристаллизации.

Электронная микроскопия осуществлялась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7500F в режиме вторичных электронов.

Исследования кинетических характеристик транспорта водорода полученных образцов Pd–40%Cu–мембран производили на установке водородопроницаемости по методике, описанной в работе [18].

Микрофотографии поверхности палладий-медных пленок, модифицированных шарообразными частицами по методу классической палладиевой черни и пентагонально структурированными частицами, представлены на рис. 1. К размерному ряду 150–200 нм относились 65% частиц, синтезированных первым методом. К размерному ряду 300–500 нм относились 70% наночастиц, синтезированных вторым методом.

Как видно на рис. 1в, 1г, впервые синтезированные на поверхности палладий-медной пленки кристаллиты обладали пентагональной структурой с высокоиндексными гранями. Достижение подобной морфологии возможно только при сочетании избирательной пассивации поверхности и контроля кинетики реакции. В настоящей работе такое влияние оказало определенное соотношение галогенид-ионов в составе рабочего раствора, где хлорид отвечал за окислительное травление частиц, а бромид стимулировал рост определенных граней.



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности Pd–40%Cu-пленок, модифицированных методом “наночастицы” (а, б) и пентагонально структурированным покрытием (в, г).

Состав поверхностного модифицирующего слоя, оцененный с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, демонстрирует 99.99% содержания палладия.

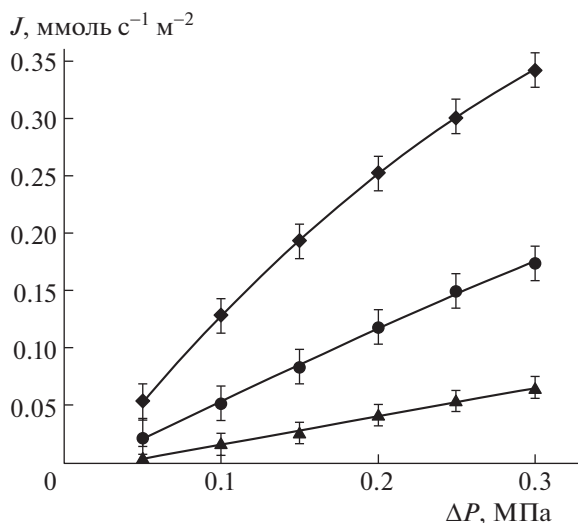
Полученные микрофотографии были проанализированы и обчислены в модульной программе Gwyddion (табл. 1). На основании полученных расчетов, у мембраны, модифицированной классической палладиевой чернью, площадь активной поверхности увеличилась в 7 раз относительно не модифицированной фольги, а коэффициент шероховатости составил 11.4. У Pd–40%Cu-

мембраны, модифицированной пентагонально структурированным слоем, площадь активной поверхности увеличилась в 10 раз по сравнению с немодифицированной пленкой, коэффициент шероховатости составил 16.1.

Согласно данным, приведенным на рис. 2 и 3, модифицированные мембраны продемонстрировали многократное увеличение до 6 раз плотности потока водорода при давлении 0.3 МПа, по сравнению с гладкими Pd–40%Cu-мембранами. Вероятно, наблюдаемый в ходе эксперимента рост проницаемости обуславливается положительным

**Таблица 1.** Статистические данные параметров морфологии поверхности пленок, модифицированных двумя различными методами

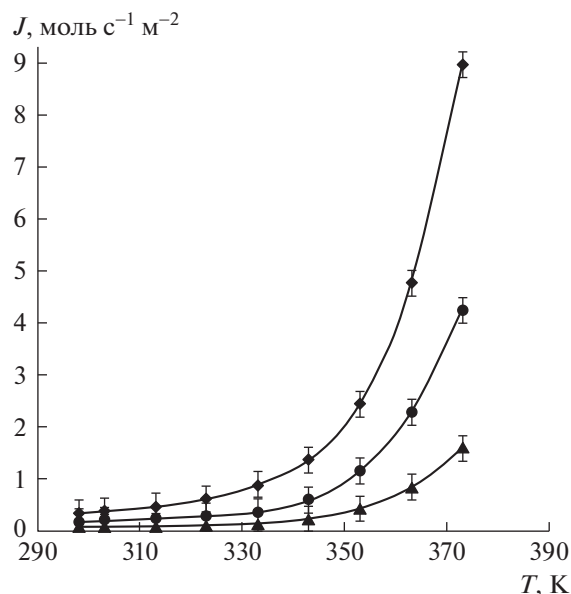
	Тип модифицирующего покрытия	
	Палладиевая чернь (наночастицы)	Пентагонально структурированное
Среднеквадратичная шероховатость, нм	289.83	388.55
Средняя шероховатость, нм	236.85	328.15
Коэффициент шероховатости	11.4	16.11
Проецируемая площадь поверхности, мкм <sup>2</sup>	12	12
Реальная площадь поверхности, мкм <sup>2</sup>	136.8	193.33



**Рис. 2.** Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода при 25°C на входной стороне Pd–40%Cu-мембраны, модифицированной пентагонально структурированным покрытием (♦), палладиевой чернью (●) и гладкой мембраны (▲).

эффектом от созданных покрытий. Такой результат может достигаться только при условии лимитирования транспорта водорода поверхностными стадиями (рекомбинативной десорбцией), поскольку модификация поверхности, вероятнее всего, не может влиять на процесс диффузии в объеме металлической фольги. Нанесение функционального слоя позволяет контролировать поверхностные эффекты, вследствие чего становится возможным достигнуть достаточно высоких и стабильных показателей водородопроницаемости вплоть до 8.9 ммоль  $s^{-1} m^{-2}$  в столь низком температурном диапазоне (25–100°C). О частичном снятии поверхностных ограничений может свидетельствовать нелинейный характер полученных кривых плотности потока для обеих модифицированных мембран (значение показателя степени  $n < 1$ ). Можно заметить уменьшение показателя степени  $n$ , стремящегося к 0.5, у мембран с кристаллографически нетипичным пентагональным покрытием. Это позволяет говорить о переходе от полного лимитирования поверхностными стадиями к сочетанию поверхностных процессов и диффузии в объеме и вероятном сдвиге поверхностно-ограниченного режима в диапазон еще более низких температур.

Также важно обратить внимание на разницу в плотности проникающих потоков для мембран, модифицированных двумя разными типами покрытий. Мембраны с пентагонально структурированным покрытием продемонстрировали плотность потока водорода до 2 раз выше, чем мембраны, модифицированные методом “наночастицы”. Достижение подобного результата может объяс-



**Рис. 3.** Температурная зависимость плотности потока водорода при  $\Delta p = 0.3$  МПа через Pd–40%Cu-мембрану, модифицированную пентагонально структурированным покрытием (♦), палладиевой чернью (●) и гладкую мембрану (▲).

няться свойствами и структурой разработанного пентагонально структурированного модификатора. В результате нанесения такого модифицирующего слоя увеличивается количество локализованных активных областей на поверхности мембраны. Вероятно, это становится возможным благодаря созданию высокоиндексных граней с большим количеством недокоординированных атомов, реакционноспособных по отношению к водороду.

В результате исследования нами был продемонстрирован новый подход к решению задачи создания цельнометаллических мембран, способных демонстрировать достаточно высокий и при этом стабильный проникающий поток в низкотемпературном диапазоне (<100°C). Этот подход заключается в ускорении лимитирующих поверхностных стадий транспорта водорода путем создания на поверхности палладийсодержащей пленки развитого каталитического покрытия с совершенно новой нетипичной пентагональной структурой поверхности.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643. <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
2. Sato K., Miyakawa M., Nishioka M. Rapid control of hydrogen permeation in Pd membrane reactor by magnetic-field-induced heating under microwave irradiation // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 38. P. 20213–20221. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.147>
3. Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M., et al. Ru-Rh based catalysts for hydrogen production via methanol steam reforming in conventional and membrane reactors // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 26. P. 13310–13322. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.205>
4. Petriev I.S., Bolotin S.N., Frolov V.Y., et al. Monte Carlo Simulation of Hydrogen Absorption in Palladium and Palladium-Silver Alloy // Russ. Phys. J. 2019. V. 61. № 13. P. 1894–1898. <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01615-0>
5. Fromm E., Gebhardt E. Gases and Kohlenstoff in Metallen. Heidelberg: Springer-Verlag, 1976. 748 p.
6. Tosto E., Martinez-Diaz D., Sanz R., et al. Systematic experimental assessment of concentration polarization and inhibition in Pd-based membranes for hydrogen purification // Fuel Process. Technol. 2021. V. 213. № 106661. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106661>
7. Iulianelli A., Ghasemzadeh K., Marelli M., et al. A supported Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane from solvated metal atoms for hydrogen separation/purification // Fuel Process. Technol. 2019. V. 195. № 106141. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106141>
8. Zhao C., Caravella A., Xu H., Brunetti A., et al. Support mass transfer resistance of Pd/ceramic composite membranes in the presence of sweep gas // J. Membr. Sci. 2018. V. 550. P. 365–376. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.082>
9. Peters T.A., Carvalho P.A., van Wees J.F., et al. Leakage evolution and atomic-scale changes in Pd-based membranes induced by long-term hydrogen permeation // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. № 1. P. 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.008>
10. Байцок Ю.К., Соколинский Ю.А., Айзенбуд М.Б. // Журнал физической химии. 1976. Т. 50. № 6. С. 1543–1546.
11. Serra E., Kemali M., Perujo A. et al. // Metall and Mat Trans A. 1998. V. 29. P. 1023–1028.
12. Vielstich W. Brennstoffelemente - Fuel Cells. Weinheim: Verlag Chemie, 1965. 388 p.
13. Petriev I., Pushankina P., Lutsenko I., et al. Synthesis, Electrochemical and Gas Transport Characteristics of Pentagonally Structured Star-Shaped Nanocrystallites of Pd-Ag // Nanomaterials. 2020. V. 10 (2081). P. 1–19. <https://doi.org/10.3390/nano10102081>
14. Petriev I.S., Bolotin S.N., Frolov V.Y., et al. Synthesis and Gas-Transport Parameters of Membranes Modified by Star-Shaped Palladium Nanocrystallites // Doklady Physics. 2019. V. 64. № 5. P. 210–213. <https://doi.org/10.1134/S1028335819050057>
15. Somorjai G.A., Frei H., Park J.Y. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 46. P. 16589–16605.
16. Zhou Z.-Y., Tian N., Li J.-T. et al. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 4167–4185.
17. Basov A., Drobotenko M., Svidlov A., et al. Inequality in the frequency of the open states occurrence depends on single 2H/1H replacement in DNA // Molecules. 2020. V. 25. № 16. 3753. <https://doi.org/10.3390/molecules25163753>
18. Petriev I., Pushankina P., Bolotin S., et al. The influence of modifying nanoflower and nanostar type Pd coatings on low temperature hydrogen permeability through Pd-containing membranes // J. Membr. Sci. 2021. V. 620. № 118894. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118894>

## THE INFLUENCE OF CRYSTALLOGRAPHICALLY ATYPICAL PENTAGONAL NANOSTRUCTURED COATING ON THE LIMITING STAGE OF LOW-TEMPERATURE HYDROGEN TRANSPORT THROUGH Pd–Cu Membranes

I. S. Petriev<sup>a,b</sup>, P. D. Pushankina<sup>a</sup>, I. S. Lutsenko<sup>a</sup>, and M. G. Baryshev<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation

<sup>b</sup> Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS A. B. Lisitsyn

A new approach of acceleration surface processes of hydrogen transport through Pd–40%Cu membranes by depositing a developed catalytic coating consisting of nanoparticles with a novel crystallographic atypical pentagonal structure has been demonstrated. The number of localized potentially more active regions of the membrane surface increases significantly due to the presence of high-index facets with a large number of reactive undercoordinated atoms in such particles. This modification leads to the rate-limiting stage shift significantly accelerating the surface recombinative desorption and to the increase in the diffusion stage influence. This improves membrane gas transport characteristics, making it possible to achieve a permeability of up to 8.9 mmol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> in a low-temperature mode (up to 100°C). The obtained value is up to 6 times higher than the corresponding value for smooth membranes and up to 2 times higher for membranes modified with classical palladium black.

**Keywords:** palladium-containing membranes, composite films, nanostructured surface, pentagonally-structured particles, hydrogen permeability, surface effects