

УДК 539.21

## СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАННОЙ ФОЛЬГИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

© 2020 г. В. М. Иевлев<sup>1,2</sup>, А. И. Донцов<sup>2,3</sup>, Н. Б. Морозова<sup>3</sup>, Н. Р. Рошан<sup>2</sup>,  
О. В. Сербин<sup>3</sup>, А. С. Прижимов<sup>2,3</sup>, К. А. Солнцев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

\*e-mail: rnilme@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 16.04.2020 г.

Принята к публикации 22.04.2020 г.

Методами циклической вольтамперометрии, оже-электронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии проведена оценка эффективности быстрой фотонной обработки и ионно-лучевой обработки для очистки поверхности мембранной фольги твердого раствора системы Pd–Cu, полученной методом прокатки. Показаны целесообразность использования циклической вольтамперометрии для оценки степени очистки поверхности фольги и эффективность комбинированной обработки мембранной фольги. Установлено, что ионно-лучевая обработка, воспроизводящая элементный состав поверхности, соответствующий исходному составу твердого раствора, и формирующая развитый рельеф, в 1.3 раза эффективнее комбинированной обработки.

**Ключевые слова:** твердый раствор Pd–52 ат. % Cu, тонкая фольга, очистка поверхности, фотонная обработка, ионно-лучевая обработка, вольтамперометрия, оже-электронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X2010005X

### ВВЕДЕНИЕ

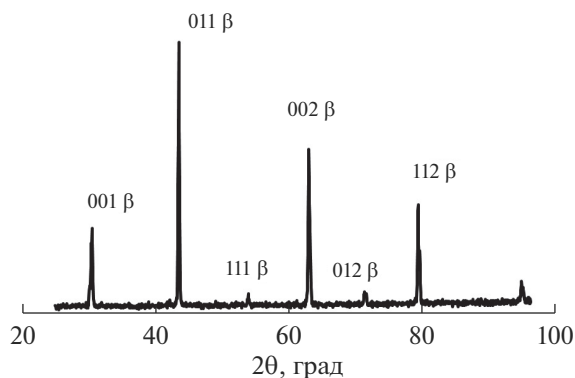
Основные подходы к повышению эффективности мембран глубокой очистки водорода базируются на поиске твердых растворов на основе Pd, обеспечивающих повышение водородопроницаемости, устойчивость к воздействию агрессивных сред, исключение гидридации и, соответственно, дилатации. В основном исследованы системы Pd–Au [1–4], Pd–Ag [5–7], Pd–Cu [8–12], Pd–Ru [13–15] и Pd–Pt [16]. Очевидный подход к повышению производительности – уменьшение толщины мембранной фольги [6] или селективного слоя в композитных мембранах [17–19]. Из стадийности совокупного процесса массопереноса следует, что наряду с элементным составом, структурой и субструктурой фольги следует учитывать состояние ее поверхности (элементный состав, морфологию), которое может быть обусловлено процессом изготовления (прокатка, варианты ионного распыления мишени соответствующего состава [19], гальваника [20]). В большинстве работ элементный состав и морфология поверхности мембраны (или селективного слоя) не

обсуждаются, так же как и оперативные методы оценки состояния поверхности фольги применительно к этому процессу. Анализ патентов на способы очистки поверхности металлических изделий безотносительно к мембранной фольге показал, что в их основе лежит промывание в различных жидких средах, включая и сопровождение ультразвуковой обработкой [21–23]. Таким образом, задачу очистки мембранной фольги и поиск способов оперативного контроля состояния ее поверхности следует признать актуальными.

Цель работы – оценить эффективность быстрой фотонной обработки и ионного распыления для очистки поверхности мембранной фольги твердого раствора системы Pd–Cu, полученной методом прокатки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы фольги толщиной 20 мкм твердого раствора состава Pd–52 ат. % Cu, обеспечивающего обратимость процессов упорядочения–разупорядочения [24], получены методом холодной прокат-



**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма образца фольги после нагревания до 850°C и охлаждения до комнатной температуры.

ки. Исходная фольга имела двухфазную нанокристаллическую структуру ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы [25]). С целью упорядочения атомной структуры ( $\beta$ -фаза) исходную фольгу нагревали до 850°C в вакууме с последующим охлаждением до комнатной температуры. Дифрактограмма на рис. 1 характеризует структуру фольги после нагрева до 850°C и охлаждения до комнатной температуры, из которой следует, что восстанавливается  $\beta$ -фаза со средним размером области когерентного рассеяния более 1 мкм.

Контроль фазового состава проводили методом рентгеновской дифрактометрии<sup>1</sup> (РД, ARL X'TRA с высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК-1200 N). Элементный состав поверхности образцов оценивали методом оже-электронной спектроскопии (анализатор DESA-100), количественный анализ проведен по коэффициентам выхода [26]. Морфологию поверхности исходной фольги и после обработки исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver Pro EC).

Были сопоставлены результаты следующих вариантов очистки: I – промывание в ацетоне (ГОСТ 2306-79) в течение 30 мин; II – промывание в ацетоне в течение 30 мин с последующей однократной фотонной обработкой (ФО) длительностью облучения  $\tau = 1$  с; III – промывание в ультразвуковой ванне с ацетоном в течение 30 мин; IV – промывание в ультразвуковой ванне с ацетоном в течение 30 мин с последующей однократной ФО,  $\tau = 1$  с; V – промывание в ультразвуковой ванне с ацетоном в течение 30 мин с последующей многократной ФО,  $\tau = 1$  с (последовательно 10 раз); VI – ионная-лучевая обработка (ИЛО) в течение 30 мин в среде Ar ( $10^{-1}$  Па), исходный ва-

<sup>1</sup> ЦКПНО, ФГБОУ ВО «ВГУ».

куум –  $10^{-3}$  Па. Основанием к ФО служит локализация в приповерхностном слое толщиной, соответствующей длине волны, энергии, которая обеспечивает возможность нагревания до температуры, близкой к температуре плавления фольги [27]. ФО проводили на установке УОЛП-1 в вакууме  $10^{-3}$  Па излучением мощных импульсных ксеноновых ламп типа ИНП 16/250 (спектр излучения 0.2–1.2 мкм).

Эффективность обработки фольги оценивали методом циклической вольтамперометрии [28, 29] по степени чувствительности к циклированию потенциала, проявляющейся локальным повышением тока в области 0.1–0.5 В, соответствующего ионизации водорода [30], величине коэффициента диффузии водорода ( $D$ , см<sup>2</sup>/с) и комплексному параметру водородопроницаемости ( $K_D$ , моль/(см<sup>2</sup> с<sup>1/2</sup>)) [30, 31].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены АСМ-изображение поверхности отожженного образца и гистограмма распределения высот, из которых следует, что шероховатость находится в пределах 20–40 нм, средняя высота рельефа на разных участках поверхности – 120–150 нм, максимальная высота – около 300 нм. Рельеф поверхности отражает следы деформации, а также наличие на ней других артефактов процесса прокатки и последующей термообработки, регистрируемых методом оже-электронной спектроскопии. Оже-электронный спектр (рис. 3) регистрирует переходы:  $LMM$  (152 эВ), соответствующий сере;  $LMM$  (180 эВ) – хлору;  $KVV$  (271.276 эВ) – углероду,  $MNV$  (330 эВ) – палладию;  $KLL$  (380 эВ) – азоту;  $KVV$  (510 эВ) – кислороду. Смещение линии углерода на 4 эВ от стандартного положения 272 эВ ( $KLL$ ) обусловлено тем, что углерод может находиться на поверхности фольги в форме поликристаллического графита. Переходы, соответствующие атомам меди, не выявлены, что можно объяснить наличием на поверхности фольги артефактов прокатки и небольшим, в сравнении с выявленными элементами, коэффициентом выхода электронов меди. Элементный состав неочищенной поверхности следующий: сера – 17 ат. %, углерод – 34 ат. %, азот – 4 ат. %, кислород – 5 ат. %, палладий – 40 ат. %.

Промывание в ацетоне не изменило шероховатость, среднюю высоту рельефа и элементный состав поверхности.

На рис. 4 приведены вольтамперограммы после обработки поверхности образцов в режимах I (а) и II (б), из которых следует нечувствительность поверхности к циклированию потенциала, о чем

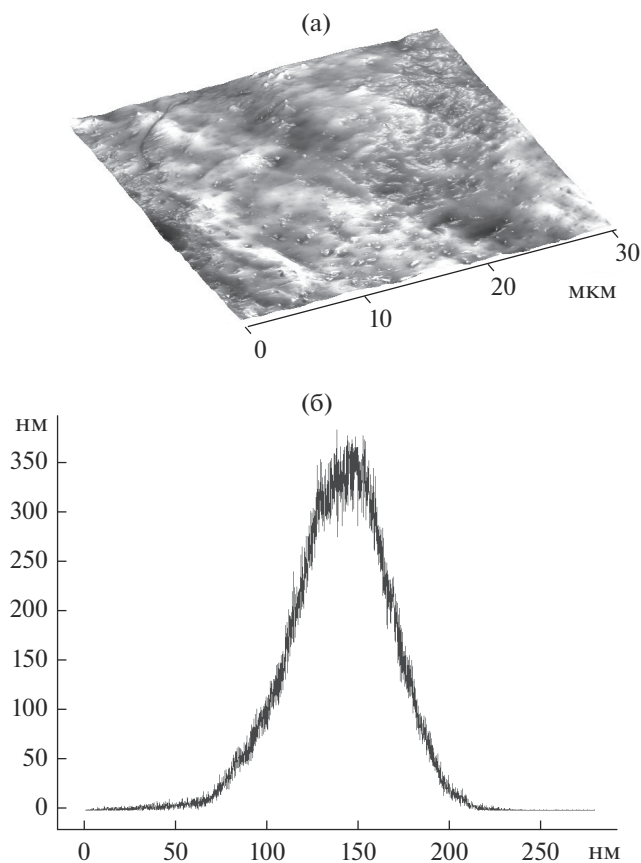


Рис. 2. АСМ-изображение участков поверхности отожженной фольги (а) и гистограмма распределения высот (б).

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 артефактами прокатки, что проявляется небольшим перегибом на анодной ветви кривой (в области потенциала 0.8–1.2 В) [28]. Соответственно,  $D$  имеет величину  $3.5 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с, а  $K_D$  –  $2 \times 10^{-9}$  моль/(см<sup>2</sup> с<sup>1/2</sup>).

На рис. 5 представлены вольтамперограммы после обработки поверхности образцов в режимах III, IV и V. После обработки в режиме III в первом цикле на анодной ветви в зоне потенциала 1.2 В проявляется небольшое увеличение тока, характеризующее окисление углерода [28], но в последующих циклах отсутствующее. Небольшое локальное увеличение в зоне 0.3 В проявляется только в 3- и 4-м циклах, т.е. процесс очистки не развивается. Это подтверждается соответственно неизменяющимися величинами  $D$  –  $3.5 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с и  $K_D$  –  $2 \times 10^{-9}$  моль/(см<sup>2</sup> с<sup>1/2</sup>).

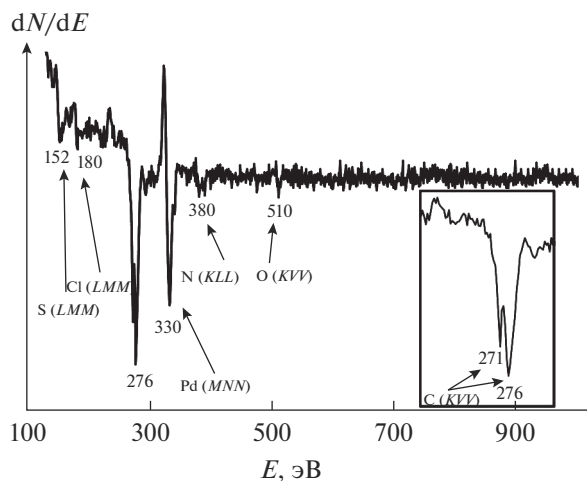


Рис. 3. Оже-электронный спектр поверхности отожженной фольги.

После обработки в режиме IV хорошо проявляется эффект ФО: начиная с 3-го цикла происходит многократное увеличение (примерно в 12 раз) локального максимума в зоне потенциала 0.3 В и увеличиваются на 20%  $D$  и  $K_D$  ( $4.2 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с и  $3.4 \times 10^{-9}$  моль/(см<sup>2</sup> с<sup>1/2</sup>) соответственно).

Многократная ФО (рис. 5в) приводит к появлению ионизации водорода в первом циклировании при потенциале 0.5 В. При переходе от 1-го к 4-му циклу максимум тока увеличивается и смещается в область меньшего потенциала. Коэффициент диффузии увеличивается еще на ~20% (до  $D = 4.8 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с), что свидетельствует об увеличении вероятности выхода водорода из металла. Коэффициент водородопроницаемости достигает  $4.1 \times 10^{-9}$  моль/(см<sup>2</sup> с<sup>1/2</sup>), т.е. увеличивается в 2 раза по сравнению с исходной фольгой, что является следствием разблокирования центров сорбции водорода на поверхности фольги. При потенциале около 1.1 В при первом циклировании проявляется небольшой максимум, свидетельствующий о наличии небольшого количества углерода на поверхности фольги.

На рис. 6 приведены АСМ-изображения (а) и (б) и гистограмма распределения высот поверхности (в) образцов фольги после ее обработки в режиме VI. ИЛО приводит к увеличению шероховатости (до 140 нм), средней (двухмодальное распределение с максимумами 160 и 350 нм) и максимальной высоты (до 700 нм) рельефа поверхности фольги.

На рис. 7 приведен оже-электронный спектр, характеризующий элементный состав поверхности фольги после обработки в режиме VI: он содержит переходы, соответствующие палладию – 243, 279,

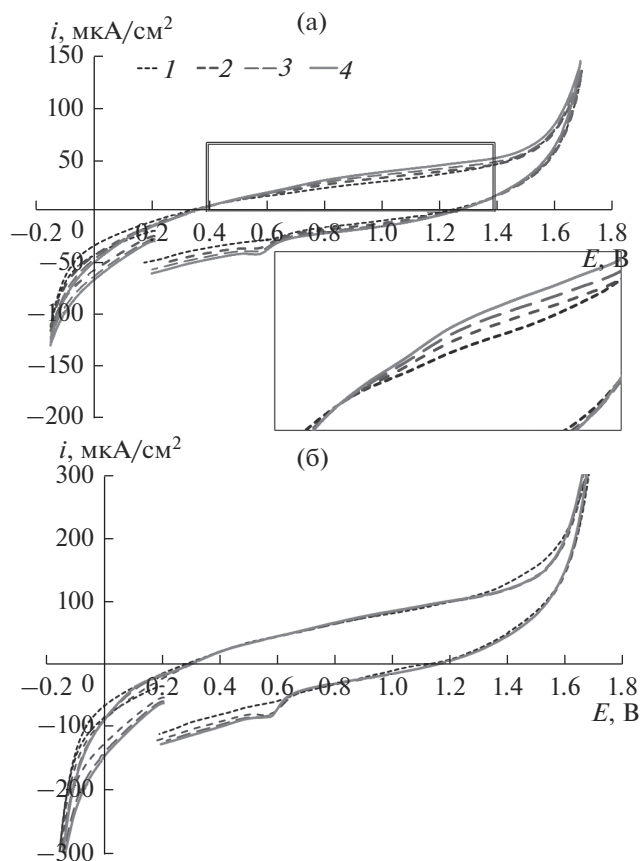


Рис. 4. Вольтамперограммы после обработки поверхности в режимах I (а) и II (б): 1–4 – последовательность циклов.

330 эВ (*MNN*), меди – 920, 940 эВ (*LMM*), кислороду – 504 эВ (*KLL*). Положение и тонкая структура спектра соответствуют эталонным для данных элементов. Концентрация палладия, меди и кислорода в приповерхностных слоях составляет 48, 50 и 2 ат. % соответственно. Исходя из скорости процесса распыления выход к элементному составу фольги (Pd–52 ат. % Cu) происходит после удаления слоя около 0.3 мкм. В результате ИЛО происходят полное освобождение поверхности от артефактов прокатки, увеличение шероховатости, развитие рельефа и, соответственно, увеличение эффективной площади поверхности. Учет морфологии поверхности дает оценку увеличения ее реальной площади в 1.5 раза.

На рис. 8 представлены вольтамперограммы после обработки поверхности в режиме VI. Начиная с первого цикла регистрируется двукратное увеличение локального максимума тока (в зоне 0.3 В) по сравнению с обработкой в режиме V, а коэффициент диффузии увеличивается в 1.5 раза ( $D = 5.2 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ ), водородопроницаемость –

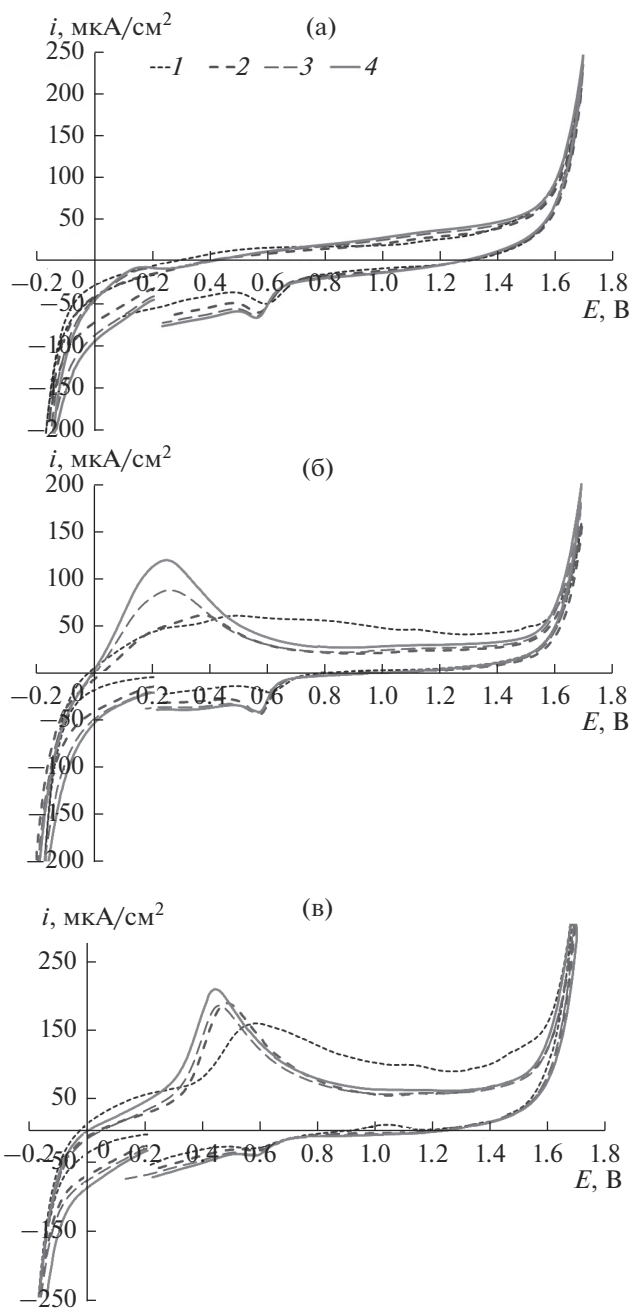
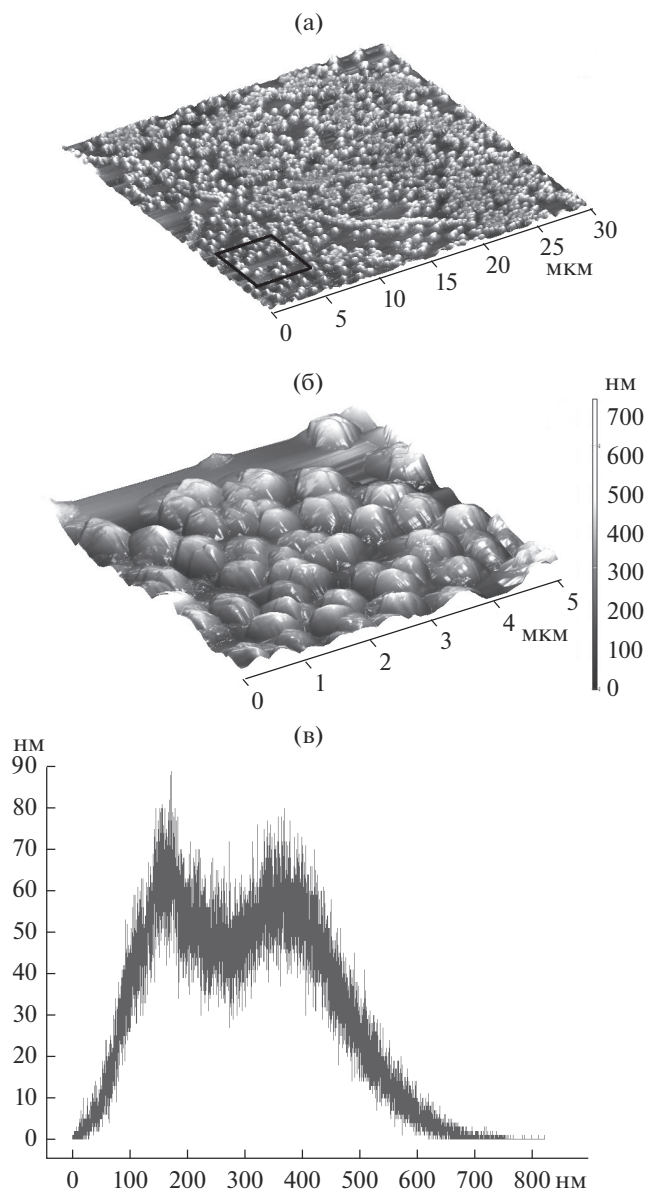


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы после обработки поверхности в режимах III (а), IV (б), V (в): 1–4 – последовательность циклов.

в 2.5 раза ( $K_D = 5.5 \times 10^{-9} \text{ моль}/(\text{см}^2 \text{ с}^{1/2})$ ) по сравнению с исходной фольгой.

Из исследованных вариантов очистки поверхности фольги, полученной прокаткой, наиболее эффективны последние два варианта. Исследование эффекта ФО показало, что в варианте очистки V увеличение кратности ФО способствует улучше-



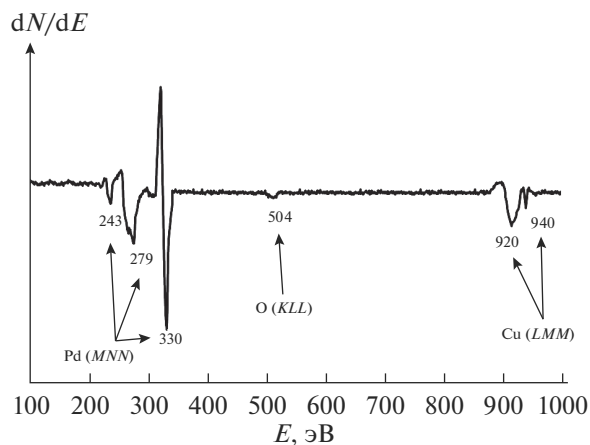
**Рис. 6.** АСМ-изображения поверхности фольги после обработки в режиме VI (а) и (б) и гистограмма распределения высот (в).

нию чистоты поверхности и, соответственно, ее активности, проявляющейся в увеличении  $D$  и  $K_D$ .

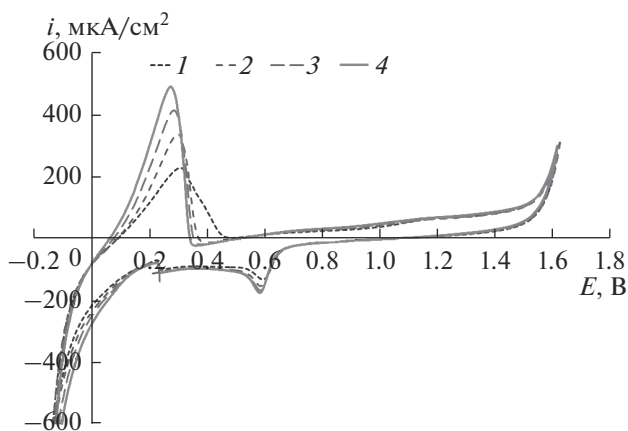
Таким образом, можно сделать вывод о необходимости проведения обработки поверхности, не только способствующей ее активации, но и обеспечивающей увеличение эффективной площади мембранной фольги.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана эффективность комбинированной обработки мембранной фольги, включающей промывание в ультразвуковой ванне с ацетоном с последу-



**Рис. 7.** Оже-электронная спектрограмма поверхности фольги после ИЛО.



**Рис. 8.** Циклические вольтамперограммы образцов фольги после ИЛО.

ющей ФО излучением импульсных ксеноновых ламп.

Ионно-лучевая обработка ( $Ar^+$ ), воспроизводящая элементный состав поверхности, соответствующий исходному составу твердого раствора, и формирующая развитый рельеф, в 1.3 раза эффективнее комбинированной обработки.

Показана целесообразность использования циклической вольтамперометрии для оценки степени очистки поверхности фольги.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00232).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guazzone F., Catalano J., Mardilovich I.P., Kniep J., Pande S., Wu T., Lambrecht R.C., Datta S., Kazantzis N.K.,

- Ma Y.* Gas Permeation Field Tests of Composite Pd and Pd–Au Membranes in Actual coal Derived Syngas Atmosphere // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. P. 14557–14568.
2. *Zhang K., Gade S.K., Way J.D.* Effects of Heat Treatment in Air on Hydrogen Sorption over Pd–Ag and Pd–Au Membrane Surfaces // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 403–404. P. 78–83.
  3. *Shi L., Goldbach A., Xu H.* High-Flux H<sub>2</sub> Separation Membranes from (Pd/Au)<sub>n</sub> Nanolayers // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. P. 2281–2284.
  4. *Tarditi A., Gerboni C., Cornaglia L.* PdAu Membranes Supported on Top of Vacuum-Assisted ZrO<sub>2</sub>-Modified Porous Stainless Steel Substrates // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 428. P. 1–10.
  5. *Zhang K., Gade S.K., Hatlevik Ø., Way J.D.* A Sorption Rate Hypothesis for the Increase in H<sub>2</sub> Permeability of Palladium–Silver (Pd–Ag) Membranes Caused by Air Oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. P. 583–593.
  6. *Bhandari R., Ma Y.H.* Pd–Ag Membrane Synthesis: the Electroless and Electroplating Conditions and Their Effect on the Deposits Morphology // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 334. P. 50–63.
  7. *Bosko M., Lombardo E., Cornaglia L.* The Effect of Electroless Plating Time on the Morphology, Alloy Formation and H<sub>2</sub> Transport Properties of Pd–Ag Composite Membranes // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. P. 4068–4078.
  8. *Zhang X., Wang W., Liu J., Sheng S., Xiong G., Yang W.* Hydrogen Transport Through Thin Palladium–Copper Alloy Composite Membranes at Low Temperatures // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. P. 1849–1856.
  9. *Yuan L., Goldbach A., Xu H.* Permeation Hysteresis in PdCu Membranes // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 12692–12695.
  10. *Yuan L., Goldbach A., Xu H.* Segregation and H<sub>2</sub> Transport Rate Control in Bodycentered Cubic PdCu Membranes // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 10952–10958.
  11. *Pomerantz N., Ma Y.H., Payzant E.A.* Isothermal Solid-State Transformation Kinetics Applied to Pd/Cu Alloy Membrane Fabrication // *AIChE J.* 2010. V. 56. P. 3062–3073.
  12. *Pomerantz N., Ma Y.H.* Effect of H<sub>2</sub>S on the Performance and Long-Term Stability of Pd/Cu Membranes // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 4030–4039.
  13. *Gade S.K., Keeling M.K., Davidson A.P., Hatlevik Ø., Way J.D.* Palladium–Ruthenium Membranes for Hydrogen Separation Fabricated by Electroless Codeposition // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. V. 34. P. 6484–6491.
  14. *El Hawa H.W.A., Paglieri S.N., Morris C.C., Harale A., Way J.D.* Application of a Pd–Ru Composite Membrane to Hydrogen Production in a High Temperature Membrane Reactor // *Separat. Purificat. Technol.* 2015. V. 147. P. 388–397.
  15. *Braun F., Tarditi A.M., Cornaglia L.M.* Optimization and Characterization of Electroless co-Deposited PdRu Membranes: Effect of the Plating Variables on Morphology // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 382. P. 252–261.
  16. *Lewis A., Kershner D., Paglieri S., Slepicka M., Way J.* Pd–Pt/YSZ Composite Membranes for Hydrogen Separation from Synthetic Water–Gas Shift Streams // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 437. P. 257–264.
  17. *Qiao A., Zhang K., Tian Y., Xie L., Luo H., Lin Y., Li Y.* Hydrogen Separation through Palladium–Copper Membranes on Porous Stainless Steel with Sol–Gel Derived Ceria as Diffusion Barrier // *Fuel.* 2010. V. 89. P. 1274–1279.
  18. *Jayaraman V., Lin Y.S., Pakala M., Lin R.Y.* Fabrication of Ultrathin Metallic Membranes on Ceramic Supports by Sputter Deposition // *J. Membr. Sci.* 1995. V. 99. P. 89–100.
  19. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Новиков В.И., Синецкая Д.А., Горбунов С.В., Рошан Н.Р., Бурханов Г.С.* Композиционные мембраны на основе твердых растворов Pd–Cu и Pd–Pb // *Металлы.* 2018. № 5. С. 70–74.
  20. *Alique D., Imperatore M., Sanz R., Calles J.A., Bascchetti M.G.* Hydrogen Permeation in Composite Pd-Membranes Prepared by Conventional Electroless Plating and Electroless Pore-Plating Alternatives over Ceramic and Metallic Supports // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2016. V. 41. P. 19430–19438.
  21. Патент RU 2228401C1.
  22. Патент RU 2209853C2.
  23. Патент RU2392354C1.
  24. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Максименко А.А., Рошан Н.Р.* Обратимость  $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращений в твердом растворе Pd–Cu // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 5. С. 486–490.
  25. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. Т. 2 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
  26. *Davis L.E., MacDonald N.C., Palmberg P.W., Rich G.E., Weber R.E.* Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics Industries, 1976.
  27. *Иевлев В.М., Солнцев К.А., Сербин О.В., Донцов А.И., Синецкая Д.А., Рошан Н.Р.* Эффект быстрой фотонной обработки фольги твердого раствора PdCu состава, близкого к эквивалентному // *Докл. Академии наук.* 2019. Т. 489. № 3. С. 258–261.
  28. *Ulus A.V., Moa J.M.C., Terryn 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.
  29. *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.
  30. *Morozova N.B., Vvedenskii A.V., Maksimenko A.A., Dontsov A.I.* Thin Layer Multicycle Cathodic-Anodic Chronoamperometry of Atomic Hydrogen Injection–Extraction into Metals with Regard to the Stage of Phase Boundary Exchange // *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. № 4. P. 344–354.
  31. *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.