

КОМПОЗИТНЫЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ВАНАДИЯ: ЭФФЕКТЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ПАЛЛАДИЕМ

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

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург
euperedistov@yandex.ru

Исследованы растворимость водорода в неупорядоченных сплавах ванадия с палладием в пределах концентраций Pd от 5 до 18,8 ат. % и температур от 250 до 400 °С, а также водородопроницаемость сплава V-7,9 ат. % Pd при 400 °С. Оказалось, что Pd в качестве легирующего элемента снижает растворимость водорода в ванадии существенно сильнее, чем другие элементы. Найдено, что растворимость водорода в неупорядоченных сплавах V-Pd снижается с увеличением концентрации Pd экспоненциально и это происходит за счёт роста энтальпии растворения, тогда как энтропийный фактор остаётся практически постоянным. Продемонстрировано, что композитная мембрана Pd-(V-7,9 ат. % Pd)-Pd имеет проницаемость по водороду в несколько раз более высокую, чем мембраны из стандартного сплава палладия V-I.

Введение

Коммерчески доступные мембраны для выделения водорода из газовых смесей обычно делаются из сплавов палладия. Как альтернатива сплавам палладия в качестве материала водородопроницаемых мембран рассматриваются металлы 5 группы, в которых транскристаллический перенос водорода происходит на порядки быстрее при такой же 100%-ной селективности [1]. Столь высокая скорость транспорта водорода обусловлена тем, что в ОЦК решётках металлов 5 группы, атомы H обладают значительно более высокой подвижностью, чем в ГЦК решётке палладия, и в этих металлах существенно выше растворимость водорода. Высокая растворимость водорода в металлах 5 группы приводит, однако, к ряду проблем. При рабочих давлениях (выше 0,1 МПа) и температурах (250–400 °С), концентрация растворённого водорода оказывается столь высокой, что происходит значительная дилатация материала и, как следствие, возникают проблемы его механической стабильности и, прежде всего, проблема герметичного соединения мембраны с конструкционными материалами (например, с аустенитной нержавеющей сталью).

Таким образом, задача состоит в создании сплавов металлов 5 группы (в первую очередь сплавов V) с оптимально сниженной растворимостью водорода. Представляется, что для сохранения высокой подвижности атомов H характерной для чистых металлов 5 группы следует рассматривать сплавы

замещения, имеющие ОЦК решётку ванадия. В качестве таких материалов в настоящей работе исследуются разупорядоченные сплавы V–Pd с содержанием Pd от 5 до 18,8 ат. %.

Методика эксперимента

Определение растворимости водорода

Образцы для исследований сплавов V–Pd с различным содержанием Pd были предоставлены ООО «МЕВОДЭНА». Сплавы были приготовлены из ванадия чистотой 99,96 мас. % и палладия чистотой 99,9 мас. %. Для каталитической диссоциации молекул H_2 при их абсорбции и ассоциации абсорбированных атомов H при их десорбции обе поверхности каждого образца химически покрывались 2-х микронным слоем Pd [2, 3].

Элементный состав каждого сплава и его однородность были проверены с помощью анализа распределения концентрации легирующего элемента (Pd) в продольном и поперечном направлениях для каждого образца с помощью энерго-дисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX). Также был проведен рентгеноструктурный анализ образцов при помощи многоцелевого рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (рис. 1). Анализ образцов выявил только пики, соответствующие ОЦК решетке V при том, что сплавы с содержанием Pd больше, чем 15 % могли бы содержать и пики, соответствующие фазе PdV_3 [4].

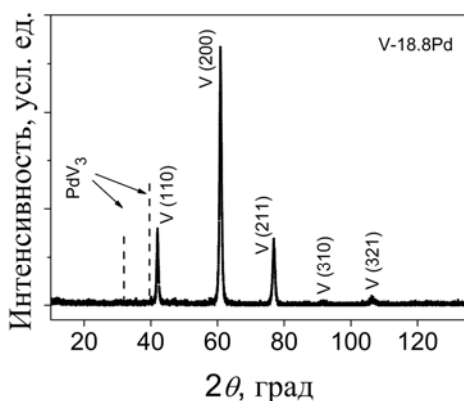


Рис. 1. Рентгенограмма сплава V-18.8Pd

Растворимость водорода в чистом V и сплавах V–Pd была найдена путём определения равновесной концентрации водорода в образцах в зависимости от давления (10 – 10^6) Па водорода и температуры (250 – 400 °C). Равновесная концентрация водорода определялась по стандартной методике (метод Сивертса): исследовались зависимости давления от концентрации растворенного в образце водорода при различных температурах и таким образом строились Pressure-Concentration-Temperature (PCT)-зависимости. Температурная PC-зависимость определялась следующим образом: на первом

шаге снималась зависимость при самой высокой температуре (400 °С), а затем последовательно при 350, 300, 250 °С.

Для определения *PC*-зависимости при данной температуре давление водорода пошагово увеличивалось от самого низкого до максимального значения. После достижения равновесия при данном давлении, водород откачивали и образец выдерживали в вакууме при данной температуре до тех пор, пока остаточное содержание поглощенного водорода не падало до пренебрежимо низкого уровня (благодаря палладиевому покрытию это происходит достаточно быстро, в течение ≈ 12 минут при 250 °С). Затем камера с образцом вновь наполнялась водородом и достигалось равновесие при более высоком давлении. После определения *PC*-зависимости при заданной температуре, образец тщательно дегазировали при 400 °С, а затем экстрагировали для визуального осмотра. Затем определение *PC*-зависимости продолжалось при следующей (более низкой) температуре. После окончания измерений для данного образца, таким же образом исследовались образцы с другим содержанием Pd.

Поскольку равновесное содержание водорода измерялось для всего образца, в том числе и в Pd-покрытия, то для нахождения концентрации водорода в сплаве V-Pd, мы вычитали ту часть водорода, которая абсорбировалась в Pd-покрытии из общего содержания водорода в образце (для этого использовались справочные данные по растворимости водорода в Pd [6]). Эта поправка не была существенной: несколько процентов для сплава с максимальным содержанием Pd (V-18,8Pd).

Определение проницаемости мембран по водороду

Важной особенностью установки для исследования проникновения водорода сквозь мембрану была возможность работы в широком диапазоне давлений. Установка была снабжена системой вакуумных насосов. Давление измерялось несколькими типами датчиков в широком диапазоне: от высокого вакуума до нескольких МПа. Поток газа регулировался пьезоэлектрическими регуляторами и измерялся расходомером фирмы Alicat Scientific (Серия MS-5SLPM-D/10M). Подаваемый газ (чистый водород или смесь газов) предварительно нагревали до рабочей температуры. Схема установки, ее более подробное описание и способ измерения проницаемости были представлены ранее [2, 3].

Для исследования водородопроницаемости использовалась мембрана трубчатой формы. Мембрана была сделана на основе бесшовной трубки из сплава V-7,9 ат. % Pd длиной 10 см, диаметром 0,6 см при толщине стенки 160 мкм. Для каталитической диссоциации молекул H_2 при их абсорбции и ассоциации абсорбированных атомов H при их десорбции внешнюю и внутреннюю поверхности трубки химически покрывали 2-х микронным слоем Pd [2, 3]. Оба конца трубчатой мембраны при помощи дуговой аргонной сварки были соединены с трубками из нержавеющей стали. Одним из своих концов эта конструкция была присоединена к установке, а другой был заглушен. Газ подавался на внутреннюю сторону трубчатой мембраны с помощью тонкой впускной трубки, проходящей внутри трубчатой мембраны вплоть до её глухого конца. Мембрана помещалась в термостат с регулируемой температурой.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Растворимость водорода в сплавах V-Pd

Полученные *PCT*-зависимости представлены на рис. 2. Наблюдаемая растворимость водорода в чистом V в данном эксперименте близка к справочным данным [5, 6] (Рис. 2). Согласно этим данным, вплоть до концентрации C растворенного водорода в образце $H/M \approx 0,05$, кривые *PC* для чистого V подчиняются закону Сивертса:

$$C = S_V \sqrt{P}. \quad (1)$$

Если C превышает $H/M \approx 0,05$, тогда *PC*-зависимости для чистого V отклоняются от зависимости, описываемой законом Сивертса [8]. Чем ниже температура, тем более выражено это отклонение.

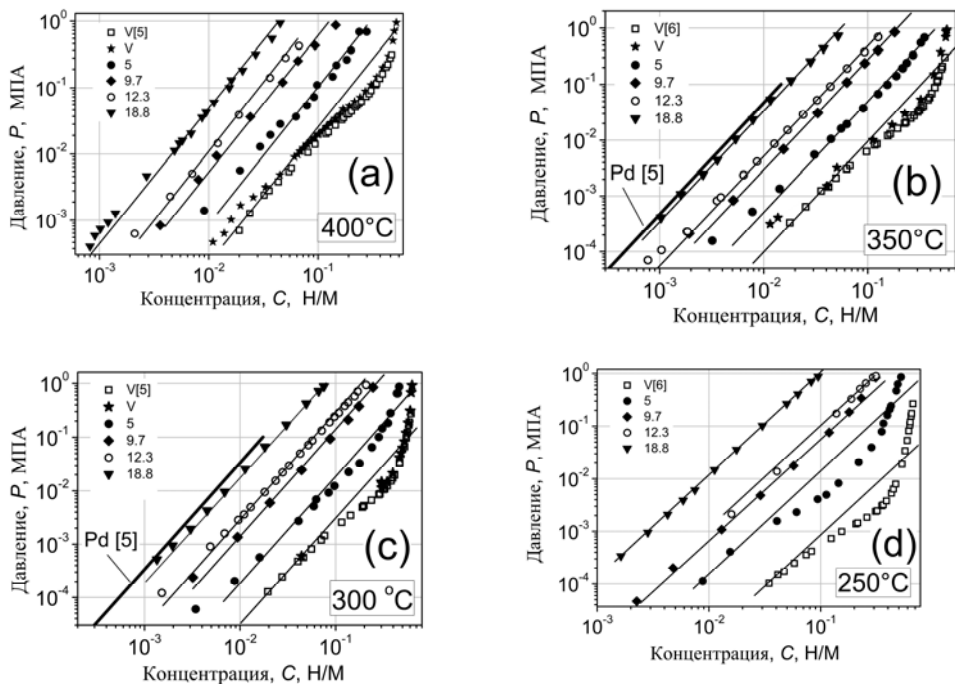


Рис. 2. Изотермы зависимости давления от концентрации абсорбированного водорода в сплавах замещения V-Pd с различным содержанием Pd. Приведены литературные данные как для чистого V, так и для чистого Pd. Линии соответствуют закону Сивертса ($H/M \propto \sqrt{P}$). а – 400 °С, б – 350 °С, в – 300 °С, д – 250 °С

Согласно представленным данным (рис. 2), поглощение водорода в сплавах V-Pd также подчиняется закону Сивертса в определенной области концентраций водорода:

$$C = S_{V-xPd} \sqrt{P}. \quad (2)$$

Однако, для сплавов V–Pd закон Сивертса (2) остается в силе до значительно более высоких концентраций поглощенного водорода, чем в случае чистого ванадия (рис. 2).

Найденная из PCT-данных (рис. 2) константа растворимости водорода S_{alloy} в сплавах ванадия при 300 °С, отнесённая к константе растворимости водорода S_V в чистом ванадии, представлена на рис. 3 в зависимости от содержания легирующего элемента в сплаве. Можно видеть, что легирование ванадия палладием чрезвычайно эффективно снижает растворимость водорода. Эффект Pd оказывается, в частности, существенно сильнее, чем действие Cr [9] и Ni [7].

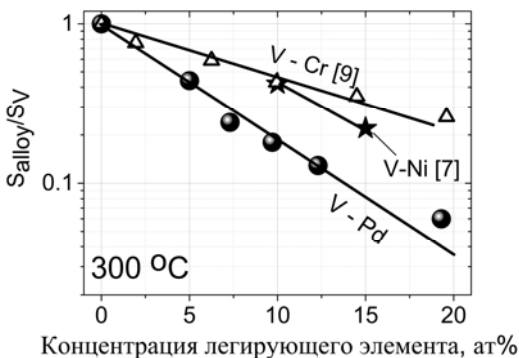


Рис. 3. Способность различных легирующих элементов (Pd, Cr, Ni) снижать растворимость водорода в сплавах замещения ванадия (данные по Pd – наш эксперимент, данные по Ni и Cr взяты из работ [7] и [9], соответственно)

Температурная зависимость констант растворимости для сплавов V–Pd, а также чистых V и Pd представлена на рис. 4. Аррениусовские графики для S_{V-Pd} можно аппроксимировать прямыми линиями без каких-либо изменений в их наклоне во всем диапазоне температур (250–400 °С) для всех исследованных сплавов. Будучи экстраполированными к $1/T = 0$, эти линии пересекают ось растворимости практически в одной точке, в той же, в которой такое пересечение происходит для чистого ванадия (рис. 4) (тогда как аналогичная точка пересечения для чистого палладия расположена довольно далеко). Это свидетельствует о том, что действие Pd практически целиком обусловлено изменением энтальпии растворения, тогда как энтропийный (предэкспоненциальный) фактор при легировании почти не меняется, оставаясь близким к его значению в чистом ванадии [10]. Аналогичный результат был получен для сплавов V–Cr [9].

На основании всей совокупности полученных экспериментальных данных можно заключить, что снижение растворимости водорода при легировании ванадия палладием обусловлено изменениями в общей электронной подсистеме металла, в то время как локальные эффекты (типа блокирования мест сорбции атомов H в ближайшем окружении атомов Pd) не играют существенной роли [10].

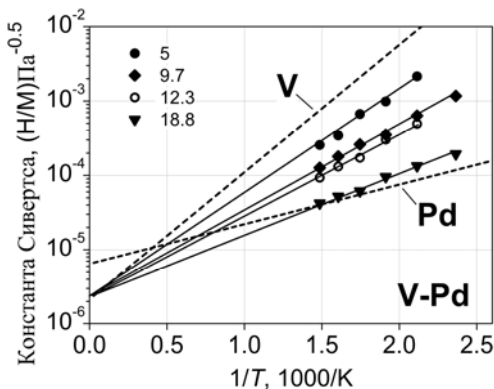


Рис. 4. Температурная зависимость константы растворимости, S , в сплавах V–Pd при разной концентрации Pd (указана в атомных процентах). Растворимость в чистых V и Pd представлена для сравнения

Проницаемость мембран по водороду

Эксперимент проводился в двух режимах (рис. 5): при давлении во входном объёме ниже и выше атмосферного. В первом случае водород на выходной стороне мембраны откачивался, а входное давление H_2 изменялось в диапазоне от 3×10^{-4} до 0,1 МПа. Во втором случае проникающий водород выпускался непосредственно в атмосферу, а давление на входной стороне изменялось от 0,1 до 1 МПа.

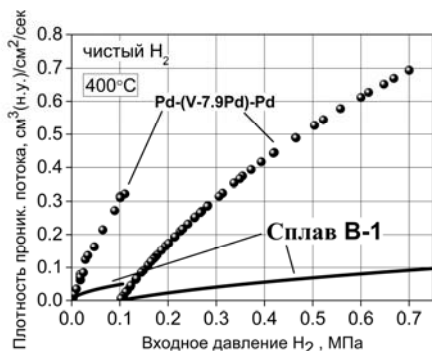


Рис. 5. Зависимость проникающего потока водорода от давления на входе мембраны для сплава V-7,9 ат. % Pd (эксперимент) и сплава В-1 (расчёт по справочным значениям).

Рис. 5 демонстрирует, что плотность потока водорода, проникающего сквозь композитную мембрану Pd–(V-7,9 ат. % Pd)–Pd, более чем втрое превышает плотность потока водорода сквозь мембраны из сплава палладия В-1 той же толщины. Выбранный состав сплава V–Pd (7,9 ат. % Pd) представляется близким к оптимальному, поскольку позволяет работать в практически важном диапазоне давлений (от 0,1 до 1 МПа) с высокой производительностью без разрушения сварных соединений с нержавеющей сталью.

Выводы

Найдено, что легирование ванадия палладием значительно снижает растворимость водорода. Поэтому Pd является перспективным легирующим элементом для создания водородопроницаемых сплавов ванадия с пониженной (по сравнению с чистым ванадием) водородной дилатацией. Чем выше содержание палладия в сплаве, тем выше значение концентрации абсорбированного водорода, при которой ещё соблюдается закон Сивертса. Для концентраций Pd 9,7 ат. % или выше закон Сивертса выполняется во всём исследованном диапазоне концентраций растворённого водорода при всех исследованных температурах вплоть до значений, соответствующих области концентрированных растворов ($H/M \approx 0,3$). Снижение растворимости водорода при легировании ванадия палладием происходит практически только за счет увеличения энтальпии раствора при почти постоянном энтропийном факторе. Благодаря этому эффекту снижается риск разрушения мембраны при ее охлаждении в водородной среде.

Проницаемость композитных мембран Pd-(V-7,9 ат. % Pd)-Pd оказалась более чем втрое выше, чем проницаемость мембран из сплава палладия В-1. Продемонстрировано, что снижение растворимости водорода при легировании ванадия обеспечивает устойчивую работу мембран на основе сплавов ванадия при рабочих температурах (~400 °С) и давлениях (вплоть до 1 МПа).

Список литературы

1. V. N. Alimov, A. O. Busnyuk, M. E. Notkin, A. I. Livshits. Pd-V-Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability, *J. Membrane Sci.*, 457 (2014) 303–312.
2. V. N. Alimov, A. O. Busnyuk, M. E. Notkin, A. I. Livshits. Pd-V-Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability. *Journal of Membrane Science* 2014; 457:103–112.
3. V. N. Alimov, Y. Hatano, A. O. Busnyuk, D. A. Livshits, M. E. Notkin, A. I. Livshits. Hydrogen permeation through the Pd-Nb-Pd composite membrane: Surface effects and thermal degradation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011; 36:7737–7746.
4. J. F. Smith: in 'Binary alloy phase diagrams', (ed. J. F. Smith), Materials Park, OH, ASM International. 1989:3062–3065.
5. E. Fromm, E. Gebhardt. *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. Berlin: Springer, 1976.
6. T. Schober. Vanadium-, Niobium- and Tantalum-Hydrogen. *Solid State Phenomena* 1996; 49-50:357–422.
7. C. Nishimura, M. Komaki, M. Amano. Hydrogen permeation characteristics of Vanadium-Nickel alloys, *Materials Transactions JIM* 32(5), 1991, 501–507.
8. R. Burch, F. A. Lewis. The Form of the Interaction between Palladium and Hydrogen, *Platinum Metals Rev.*, 15, 1971, 21–25.
9. F. Lynch, J. J. Reilly, F. Millot. The absorption of hydrogen by binary vanadium-chromium alloy. *J. Phys. Chem. Solids* 1978; 39:883–890.
10. V. N. Alimov, A. O. Busnyuk, M. E. Notkin, E. U. Peredistov, A. I. Livshits. Substitutional V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen: hydrogen solubility at 150–400 °C, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 2014, 19682–19690.