

DOI: 10.58168/E-SEFTFI2024_109-113

УДК 541.138

МЕМБРАНА PD-SC ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХЧИСТОГО ВОДОРОДА
THE MEMBRANE OF THE PD-SC COMPOSITION FOR THE PRODUCTION
OF ULTRAPURE HYDROGEN

Курзанова А.В., студентка химического факультета ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»; преподаватель СПО ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Kurzanova A.V., Student of chemistry faculty, Voronezh State University; vocational education teacher, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

Донцов А.И., кандидат физико-математических наук, доцент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

Dontsov A.I., Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russia

Аннотация: Сплавы на основе палладия являются эффективными катализаторами катодной реакции выделения водорода, поэтому могут использоваться для очистки водорода в промышленности.

Целью статьи было выявление роли химического состава Pd-Sc-сплава в процессах инжекции и экстракции атомарного водорода.

Методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и атомно-силовой микроскопии были установлены состав и морфология поверхности. Исследования водородопроницаемости проводили методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированных растворах 0.1 М H₂SO₄. Установлено, что при увеличении времени наводороживания происходит снижение катодных хроноамперограмм, что указывает на увеличение скорости ионизации атомарного водорода.

Abstract: Palladium-based alloys are effective catalysts for the cathodic reaction of hydrogen evolution, therefore they can be used for hydrogen purification in industry.

The purpose of the article was to identify the role of the chemical composition of Pd-Sc alloy in the processes of injection and extraction of atomic hydrogen.

The composition and morphology of the surface were determined using energy dispersive X-ray spectroscopy and atomic force microscopy. Hydrogen permeability studies were carried out using cyclic voltammetry and two-stage cathode-anode chronoamperometry in deaerated solutions of 0.1 M H₂SO₄. It was found that with an increase in the time of hydrogenation, a decrease in cathode chronoamperograms occurs, which indicates an increase in the ionization speed of atomic hydrogen.

Ключевые слова: инъекция и экстракция атомарного водорода, водородопроницаемость, атомарный водород, фазограничный переход, структура сплава, сплавы палладия.

Keywords: injection and extraction of atomic hydrogen, hydrogen permeability, atomic hydrogen, phase-limiting transition, alloy structure, palladium alloys.

Промышленное производство водорода – это неотъемлемая часть водородной энергетики, это первое звено в жизненном цикле употребления водорода. В настоящее время возрастает спрос на водород высокой чистоты (~99.999 масс. %), который используется, в частности, в низкотемпературных топливных элементах с полимерным мембранным электролитом. Наиболее перспективными, производительным и наименее затратным является способ извлечения высокочистого водорода из промышленных газовых смесей с помощью диффузии через металлические мембраны из палладиевых сплавов, проницаемость которых для других газов бесконечно мала [1-2].

В качестве перспективных материалов для диффузионных мембран являются сплавы палладия с добавками до 5 %(масс.) Lu, Sc, Y, Sm. Введение редкоземельной добавки в 1,5-2 раза повышает водородопроницаемость палладия в области температур 450-700 К, изменяет соотношение α , β гидридных фаз в сплавах. Присутствие добавок редкоземельных металлов существенно увеличивает скорость подвижности водорода и существенно увеличивает прочность палладия при сохранении достаточной пластичности [3-4].

Скандий несет большой упрочняющий эффект в твердом растворе палладия, который объясняется, как и для некоторых редкоземельных металлов относительно небольшим атомным весом. Также скандий расширяет решетку α -палладия в значительно меньшей степени, чем цирконий, несмотря на больший атомный диаметр скандия по сравнению с цирконием [5-6].

Диффузионная фольга состава Pd-Sc изготовлены в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) методом электродугового сплавления из металлов высокой степени чистоты ($\approx 99.95\%$).

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был установлен элементный состав сплава Pd-Sc. Образец имеет сплошную структуру, в составе присутствуют элементы: Pd, Sc, C. При пересчете на исходную концентрацию содержания Pd и Sc в фольге, получили, что содержание Pd в пленке равно 96,82%(масс.), Sc – 3,18%(масс.). Используя диаграмму состояния, определили, что сплав представляет собой твердый раствор замещения Sc в Pd с ГЦК решеткой.

Методом атомно-силовой микроскопии идентифицировали поверхность сплава. На поверхности отслеживаются зерновые включения, которые можно соотнести к наличию на поверхности углерода. В основном, поверхность достаточно однородная, перепад выход небольшой.

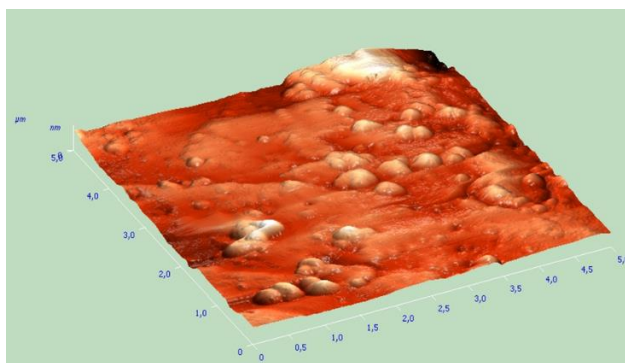


Рисунок 1. АСМ снимок фольги сплава Pd-Sc

Методами вольтамперометрии и хронамперометрии установили, что сплав Pd-Sc проявляет каталитическую активность по отношению реакции выделения водорода. Поверхность сплава загрязнена, методом 4-кратного циклирования, поверхность была освобождена от артефактов прокатки: об этом свидетельствует исчезновение второго пика на рис. 2. Увеличение первого пика свидетельствует об освобождении каталитических центров от загрязнений.

При увеличении времени наводороживания от 1 до 10 с происходит снижение катодных хроноамперограмм. Максимумы катодных кривых, соответствующие нулевой степени заполнения поверхности, с ростом t_c снижаются. Анодные хроноамперограммы, отвечающие экстракции H, с ростом времени наводороживания увеличиваются за первые несколько секунд, а далее наблюдается снижение. С увеличением времени наводороживания наблюдается увеличение скорости ионизации атомарного водорода, при этом уменьшение пиков указывает на то, что не весь водород успевает выйти из структуры фольги – «застревает» там.

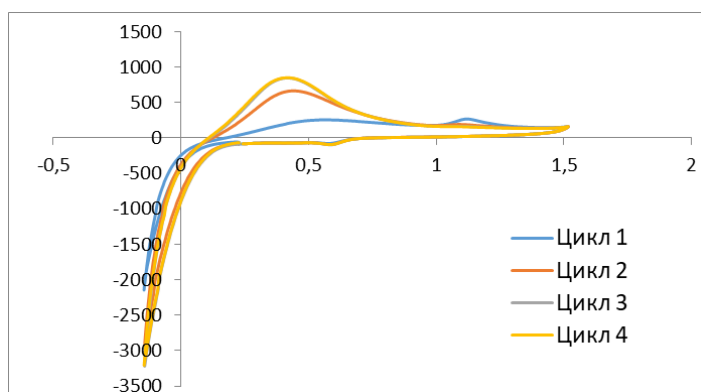


Рисунок 2. Вольтамперограммы образца Pd-Sc при $\nu_p = 5$ мВ/с

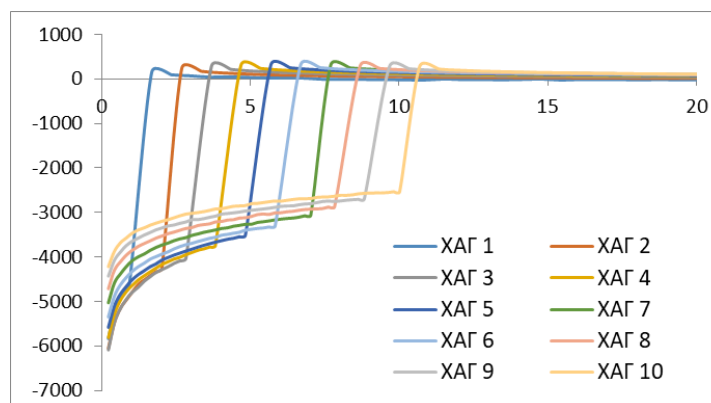


Рисунок 3. Хроноамперограммы сплава Pd-Sc

Для сплава Pd-Sc при потенциале около 0,5 В уже с первого цикла вольтамперограмм наблюдается четко выраженный анодный пик, относящийся к ионизации атомарного водорода (рис. 2). При потенциале около 0,6 В проявляется небольшой пик, соответствующий восстановлению оксида палладия. Для сплава характерен побочный анодный пик, который относится к электроокислению органических продуктов отжига, используемых при прокатке сплава до фольги. Высоты пиков принимают различные значения, т.к. проведение циклирования способствует очистке поверхности сплава, что приводит к росту пика ионизации атомарного водорода.

Список литературы

1. Наноразмерные пленки Pd-Pb как модификаторы поверхности мембран из Pd, Cu-сплавов, используемых для глубокой очистки водорода / А. А. Скрынников, А. И. Федосеева, Н. Б. Морозова, А. И. Донцов, А. В. Введенский, О. А. Козадеров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – № 21. – С. 561–569.
2. Hydrophobicity and phase changes of Pd/SiO₂ organic-inorganic hybrid materials calcined in air atmosphere / J. Yang, B. Li, H. Xu, Y. Li, X. Huo // Journal of Fiber Bioengineering and Informatics. – 2014. – Vol. 7, № 1. – P. 117–127.
3. Сплавы палладия для водородной энергетики / Г. С. Бурханов, Н. Б. Горина, Н. Б. Кольчугина, Н. Р. Рошан // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 4. – С. 36–40.
4. Palladium alloys with rare-earth metals as advanced materials for hydrogen power engineering / G. S. Burkhanov, N. B. Gorina, N. B. Kolchugina, N. L. Korenovskii, N. R. Roshan, D. I. Slovetskii, E. M. Chistov // Heavy machinery. – 2007. – № 11. – P. 17–20.
5. Okamoto H. Pd-Sc (Palladium-Scandium) / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria. – 2002. – Vol. 23, № 6. – P. 554–555.
6. Norman M. A study of some α -palladium-scandium, -zirconium and -gadolinium alloys / M. Norman, I. Harris // Journal of the Less-Common Metals. – 1969. – Vol. 18. – P. 333–345.

References

1. Nanoscale Pd-Pb films as surface modifiers of membranes made of Pd, Cu alloys used for deep purification of hydrogen / A. A. Skrynnikov, A. I. Fedoseeva, N. B. Morozova, A. I. Dontsov, A.V. Vvedensky, O. A. Kozaderov // Condensed media and interphase boundaries. - 2021. – No. 21. – p. 561-569.
2. Hydrophobicity and phase changes of Pd/SiO₂ organic-inorganic hybrid materials calcined in air atmosphere / J. Yang, B. Li, H. Xu, Y. Li, X. Huo // Journal of Fiber Bioengineering and Informatics. – 2014. – Vol. 7, № 1. – P. 117–127.
3. Palladium alloys for hydrogen energy / G. S. Burkhanov, N. B. Gorina, N. B. Kolchugina, N. R. Roshan // Russian Chemical Journal. – 2006. – vol. 4. – p. 36-40.
4. Palladium alloys with rare-earth metals as advanced materials for hydrogen power engineering / G. S. Burkhanov, N. B. Gorina, N. B. Kolchugina, N. L. Korenovskii, N. R. Roshan, D. I. Slovetskii, E. M. Chistov // Heavy machinery. – 2007. – № 11. – P. 17–20.
5. Okamoto H. Pd-Sc (Palladium-Scandium) / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria. – 2002. – Vol. 23, № 6. – P. 554–555.
6. Norman M. A study of some α -palladium-scandium, -zirconium and -gadolinium alloys / M. Norman, I. Harris // Journal of the Less-Common Metals . – 1969. – Vol. 18. – P. 333–345.