



На правах рукописи

ПЕРЕДИСТОВ Евгений Юрьевич

Перенос водорода в сплавах V-Pd и мембранное выделение сверхчистого
водорода для технологий микроэлектроники

Специальность: 05.27.06 - технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники (Технические
науки)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2017

Работа выполнена на кафедре «Физики» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича»

Научный руководитель: **Лившиц Александр Иосифович**, д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры физики ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича»

Официальные оппоненты: **Юхимчук Аркадий Аркадиевич**, д.т.н., заместитель начальника научно-исследовательского отделения ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ", (г. Саров)

Шеляпина Марина Германовна, к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры ядерно-физических методов исследования ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский» государственный университет

Ведущая организация: НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «5» октября 2017 г. в 16 часов на заседании совета Д 212.229.02 по защите докторских и кандидатских диссертаций при на базе ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, Химический корпус, ауд. 52.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого» и на сайте университета <http://www.spbstu.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д. ф.-м. н.

Мишин Максим Валерьевич

Общая характеристика работы.

Актуальность темы исследования

Сверхчистый водород широко используется в производстве полупроводников и технологиях микроэлектроники, в т.ч. в технологиях МОС-гидридной эпитаксии. Всё больше чистого водорода требует развивающаяся водородная энергетика. Водород высокой чистоты в огромных масштабах требуется также в нефтехимии для производства углеводородных топлив, удовлетворяющих всё более жёстким экологическим стандартам.

Самый простой и эффективный способ получения сверхчистого водорода – его выделение с помощью металлических мембран. Обычно для этой цели применяются мембраны из сплавов Pd способных выделять водород из газовых смесей со 100% селективностью. Проблемой является *чрезвычайно высокая цена таких мембран при их относительно невысокой производительности*. Отсутствие производительных и приемлемых по цене мембран тормозит развитие ряда направлений развития технологии, которые могли бы быть основаны на прогрессивных мембранных методах.

В работах нескольких последних десятилетий было найдено, что, вопреки принятому мнению об уникальной способности палладия пропускать водород, транспорт водорода сквозь металлы 5-ой группы (ванадий, ниобий и тантал) происходит на порядки быстрее [1 - 6]. Если поверхность мембран из этих металлов покрыта субмикронным слоем палладия, обеспечивающим катализ диссоциативно-ассоциативных процессов при абсорбции-десорбции молекул H_2 , а также защиту от коррозии, то удельная производительность таких мембран оказывается более чем на порядок выше по сравнению с мембранами из палладия и его сплавов, при радикально более низкой цене материала [4 - 6].

Проблемой является слишком высокая растворимость водорода в чистых металлах 5-ой группы. В типичных рабочих условиях это приводит к недопустимо высокой концентрации растворённого водорода, и, как следствие, к риску механического разрушения мембраны. Легирование металлов 5-ой группы способно оптимизировать растворимость водорода и другие свойства потенциальных мембранных материалов. Именно в направлении создания подходящих ванадиевых и ниобиевых сплавов прикладываются усилия многочисленных научных групп, пытающихся создать эффективные мембраны для выделения водорода [6 - 10].

Сплавы V-Pd, представляющие собой твёрдые растворы палладия в ванадии, являются одними из наиболее перспективных материалов для водородопроницаемых мембран, и на момент начала данной работы они почти не были исследованы.

Цель диссертационной работы

Целью данной работы является исследование транспорта водорода в сплавах V-Pd, создание по результатам исследования опытных образцов селективных

мембран для выделения водорода и их испытание в условиях практической работы.

Научная новизна

Впервые систематически исследован перенос водорода в сплавах V-Pd и транспорт водорода через мембраны из этих сплавов, а именно, при вариации содержания палладия (от 0 до 14.8 ат.%), в широком диапазоне давлений (от 0.01 МПа до 1.2 МПа) и температур (от 300 до 550 °С), получены данные по

- растворимости водорода (*PCT*-данные), свидетельствующие о сильном (рекордном) эффекте снижения растворимости при легировании ванадия палладием,
- диффузии водорода, показывающие, что подвижность водорода при легировании ванадия палладием, хотя и снижается, остаётся высокой (характерной для металлов с ОЦК кристаллической решёткой),
- кинетике диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности, демонстрирующие их существенную роль в переносе водорода через мембраны из ванадия и его сплавов,
- водородопроницаемости.

Практическая ценность

1. Найдено, что легирование ванадия палладием позволяет эффективно управлять растворимостью водорода и создавать материалы для водородопроницаемых мембран *существенно более производительных и менее дорогих*, чем применяемые мембраны из сплавов палладия.
2. Получены *данные по параметрам переноса водорода через мембраны из сплавов V-Pd*, позволяющие определить оптимальный состав сплава и рассчитать мембранную систему требуемой производительности при заданных рабочих условиях.
3. Созданы и испытаны *опытные образцы мембран трубчатой формы* из сплавов V-Pd, удельная производительность которых существенно (в разы) выше, чем в случае коммерциализированных мембран из палладиевых сплавов.
4. Создан и испытан *опытный образец мембранной системы* на основе трубчатых мембран из сплава V-Pd производительностью 1 куб. м в час сверхчистого водорода для применений в технологиях микроэлектроники и водородной энергетики

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных аналитических методов материаловедения, применением

оптимизированных для данного исследования стандартных методов определения растворимости водорода и скорости его переноса через металлические мембраны, а также методов обработки результатов мембранных экспериментов, учитывающих роль процессов на поверхности. Результаты работы воспроизводимы и находятся в согласии с современными данными и представлениями.

Положения, выносимые на защиту:

Палладий сильнее, чем какие-либо другие исследованные элементы (например, Cr, Ni) снижает растворимость водорода в двойных сплавах ванадия. Этот эффект экспоненциально растёт при снижении температуры (в диапазоне 150 – 400 °С) и с ростом содержания палладия в сплаве (от 0 до 18.8 ат%).

Коэффициент диффузии водорода D в твёрдых растворах палладия в ванадии имеет тот же масштаб величины, что и в чистом ванадии; D экспоненциально растёт с температурой и эта экспоненциальная зависимость тем сильнее, чем выше содержание палладия в сплаве. (в диапазоне от 0 до 15 ат%).

Несмотря на палладиевое покрытие, процессы диссоциативной абсорбции и ассоциативной десорбции молекул H_2 могут существенно ограничивать, а при низких температурах (< 350 °С) лимитировать перенос водорода через мембраны из ванадия и сплавов V-Pd; указанные процессы на поверхности играют тем большую роль, чем ниже уровень легирования и ниже температура (в диапазоне 300 - 550 °С).

В диапазоне давлений, представляющих практический интерес (0.1 – 1 МПа), плотность потока водорода, проникающего через мембраны из сплавов, представляющих собой твёрдые растворы палладия в ванадии, значительно выше (в разы и даже на порядок и более), чем через мембраны из известных сплавов палладия при том, что концентрация растворённого водорода не превосходит значения, при котором происходит переход в хрупкое состояние.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в работе, получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Его вклад в результаты, представленные в диссертационной работе, является определяющим. Общая постановка целей и задач исследований в рамках диссертационной работы проведена совместно с научным руководителем.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. XII всероссийская научная конференция «МЕМБРАНЫ-2013» (с международным участием), Владимир, 1-4 октября 2013
2. 5-я международная конференция, IHISM-2014, Саров, 7-11 июля 2014 г.,
3. 10-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 10 – 13 ноября, 2014 г.
4. Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», 29 июня – 3 июля 2015 г., Черноголовка.
5. 10-я Международная Школа молодых ученых и специалистов IHISM'15 Junior имени А.А. Курдюмова, 28 июня – 4 июля 2015 г., г. Москва
6. International Conference on Catalysis in Membrane Reactors 12 (ICCMR12), June 22 - 25, 2015, Szczecin (Poland).
7. XI-я Международная Школа молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: эксперимент и математическое моделирование» (IHISM'16 Junior), 2016
8. IV Международная научно-техническая и научно-методическая конференция Актуальные проблемы инфотелекоммуникаций в науке и образовании, (2015, 2016)

Публикации по результатам работы

Материалы диссертации опубликованы в 16-ти печатных работах, в том числе в 2-х статьях в ведущих рецензируемых зарубежных научных журналах, входящих в перечень ВАК и в базы Scopus и Web of Science [A1 - A2], 3-х сборниках трудов научных конференций и 9-ти сборниках тезисов докладов. Также автор диссертации является соавтором 4-х патентов: 2 –х на полезную модель и 2-х на изобретение [Б1 – Б4].

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения. Полный объем диссертации 168 страниц с 75 рисунками и 7 таблицами. Список литературы содержит 151 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введение обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, описаны научная новизна и практическая ценность.

В первой главе дан обзор по теме диссертации, который содержит следующие разделы:

Из представленного обзора делается вывод, что задача создания мембран, способных выделять водород высокой чистоты из газовых смесей с высокой производительностью и экономической эффективностью, является актуальной, попытками её решения занимаются многочисленные научные группы в ряде стран [6 - 10]. При этом покрытые тонким слоем палладия мембраны из ванадия и его сплавов (рис. 1) рассматриваются как наиболее перспективные материалы для таких мембран.

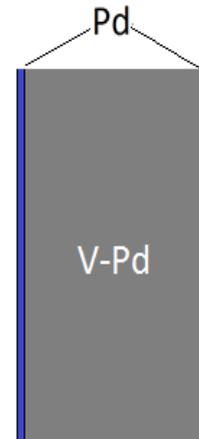


Рис. 1. Мембрана из сплава V-Pd, покрытая с двух сторон защитно-каталитическим слоем чистого палладия.

В то же время, как правило, работы в этом направлении находятся пока на стадии лабораторных экспериментов с плоскими мембранными образцами диаметром масштаба 1 см и толщиной порядка 1 мм [6 - 10], которые никак нельзя рассматривать в качестве прототипов мембран для практических применений. Основной причиной этого является то, что ванадий, обладающий очень высокой пластичностью, теряет её при легировании, и изготовление проката требуемой толщины (масштаба 0.1 мм) становится проблематичным.

В качестве одной из основных задач данной работы мы видели *создание прототипов реальных мембран для практических применений*. Поэтому для данного исследования мы остановились на сплавах V-Pd, о которых из литературы было известно [9], что, по крайней мере, один из них (V-10 ат.% Pd) обладает некоторой дуктильностью. При этом в единственной работе по транспорту водорода через мембраны из сплавов V-Pd [9] дана весьма ограниченная информация: представлены данные по сплаву *одного* состава (V-10 ат.% Pd) и только по проникающему потоку (без каких-либо данных по растворимости, коэффициенту диффузии и кинетике пограничных процессов).

Соответственно, в настоящей работе ставились следующие задачи.

1. *Систематически исследовать* транспорт водорода через мембраны из сплавов V-Pd, представляющих собой твёрдые растворы палладия в ванадии
 - a. с различным содержанием палладия,
 - b. в широком диапазоне давлений и температур,
 - c. разной формы: трубчатые, плоские,
 - d. имеющие площадь и толщину, соответствующие требованиям практических применений,

и при этом получить данные по

- e. растворимости водорода (*PCT*-данные),
- f. коэффициенту диффузии водорода,
- g. кинетике диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности,
- h. водородопроницаемости.

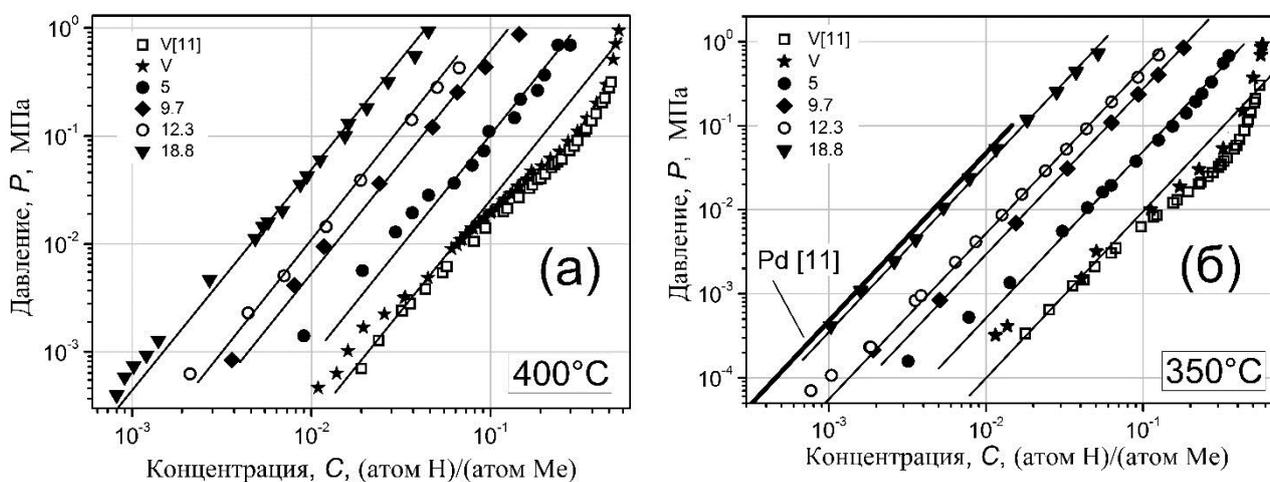
2. Создать и испытать

- a. прототип единичной мембраны для практических применений,
- b. прототип мембранной системы, обеспечивающей поток водорода высокой чистоты масштаба 1 куб. м в час, для применений в технологиях микроэлектроники и водородной энергетики.

Вторая глава посвящена исследованию растворимости водорода в сплавах V-Pd, которое должно было ответить на ключевой вопрос: способно ли легирование палладием эффективно снижать растворимость водорода в ванадии.

Исследовались образцы из сплавов V-κPd с κ= 5.0, 7.3, 9.7, 12.3, 18.8 ат.%, представляющих собой твёрдые растворы палладия в ванадии, а также образец чистого ванадия, служившего репером. Экспериментальные образцы в виде ленточек из указанных сплавов толщиной 0.1 мм, шириной 9 мм и длиной 100 мм были с двух сторон покрыты палладием для ускорения диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности.

Растворимость водорода исследовалась стандартным методом Сиверса в интервале давлений от 10^{-4} до 1.0 МПа при температурах $T = 150, 200, 250, 300, 350$ и 400 °С. Полученные зависимости между равновесными значениями давления и концентрации растворённого водорода при указанных значениях T (*PCT*-данные) для указанных сплавов, а также чистого ванадия представлены на рис. 2.



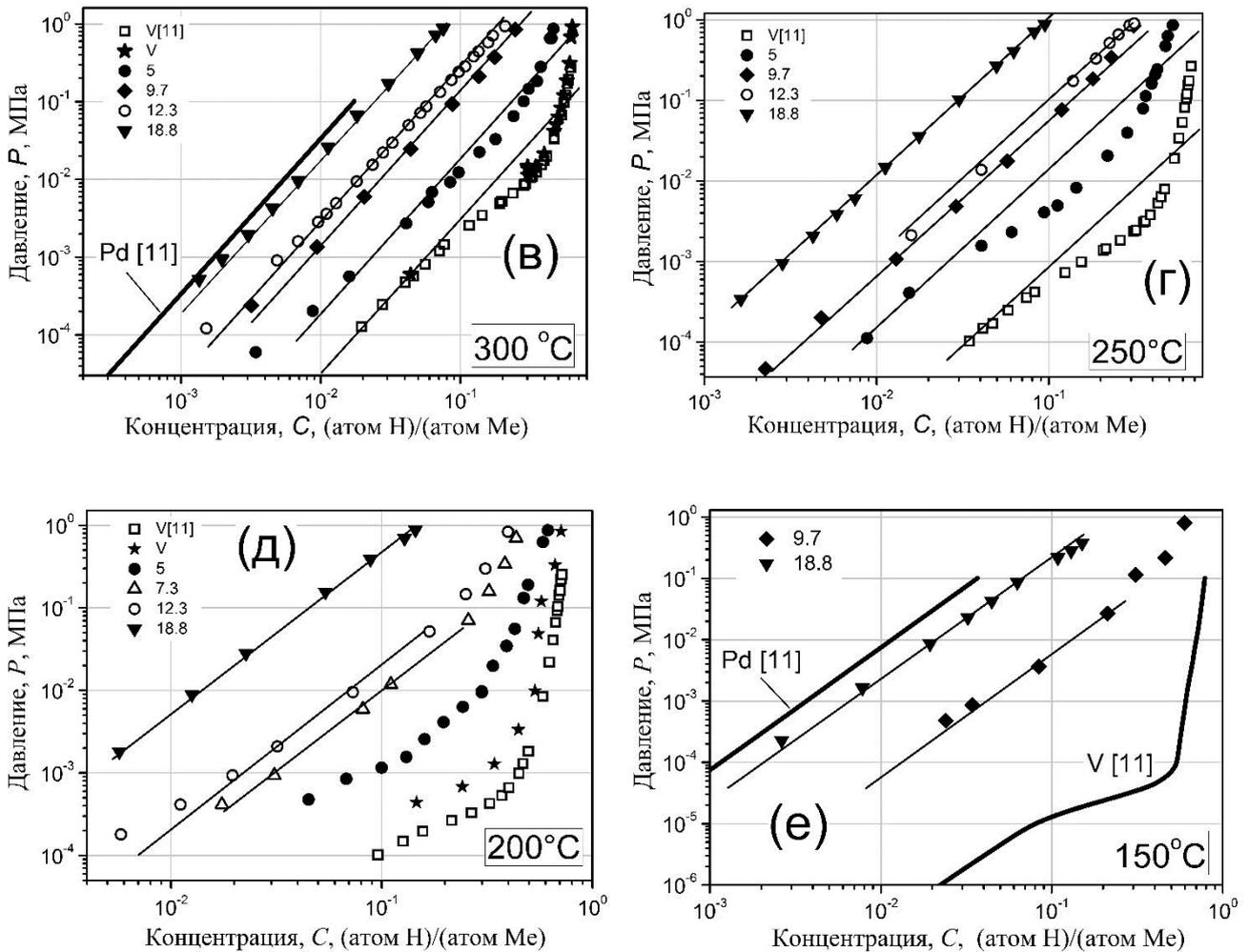


Рис. 2. Изотермы зависимости равновесного давления от концентрации водорода, абсорбированного в сплавах V-Pd с различным содержанием Pd. Представлены также данные для чистых V (наши и литературные [11]) и Pd (литературные [11]). Прямые линии соответствуют закону Сиверста ($C \propto \sqrt{P}$).

Согласно представленным данным, легирование ванадия палладием эффективно снижает растворимость водорода во всём исследованном диапазоне температур и давлений. Для 300 °C это иллюстрирует рис. 3, на котором константа растворимости водорода в сплаве, K_{alloy} , отнесённая к константе растворимости в чистом ванадии K_V , представлена в зависимости от концентрации легирующего элемента для сплавов V-Pd (K_{alloy} найдено из PCT-данных, рис. 2), V-Cr [12] и V-Ni [13]. При том, что в отношении способности абсорбировать водород палладий существенно превосходит хром и никель, оказывается, что в бинарных сплавах ванадия палладий подавляет растворимость водорода гораздо сильнее, чем Cr [12], Ni [13] и даже W [14].

Аррениусовский график температурной зависимости константы растворимости водорода, K_{V-kPd} , в сплавах V-kPd (рис. 4), демонстрирует, что чем выше степень легирования, тем слабее зависимость $K_{V-kPd}(T)$. При этом за изменение K при легировании отвечает изменение энтальпии растворения (наклон прямых, рис. 4), в то время как энтропийный фактор (точка пересечения прямых с осью K_{V-kPd}) практически не меняется. Согласно теоретическим представлениям [15, 16], это означает, что причиной изменения растворимости водорода при легировании является изменение в электронной структуре металла, а не локальные эффекты блокирования мест абсорбции атомов H.

Согласно представленным *PCT*-данным (рис. 2), отклонение от закона Сиверта ($C = K_{V-kPd} \sqrt{P}$) в области высоких концентраций ($0.1 < \text{атомH} / \text{атомMe} < 0.4$) тем менее выражено, чем выше степень легирования сплава. Эта особенность сплавов V-Pd – благоприятна для их применения в качестве мембранного материала, поскольку это позволяет дополнительно поднять рабочее давление без риска перехода в хрупкое состояние.

Таким образом, установлено, что легирование ванадия палладием, эффективно снижает растворимость водорода, и это даёт возможность создавать мембранные материалы, способные работать при требуемых давлениях и температурах без превышения допустимых значений концентрации растворённого водорода.

Третья глава посвящена исследованию транспорта водорода через мембраны на основе сплавов V-Pd при 400 °C. 400 °C – не слишком высокая температура,

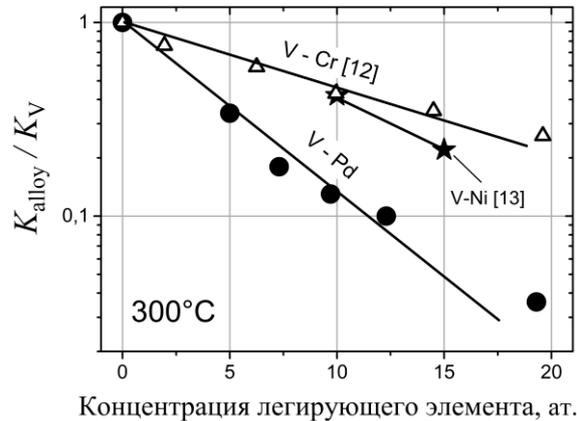


Рис. 3. Константа растворимости водорода в сплаве, нормированная на константу растворимости в чистом ванадии в зависимости от концентрации легирующего элемента.

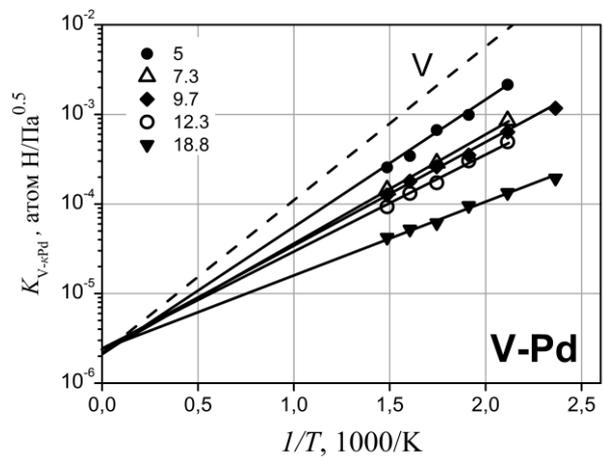


Рис. 4. Температурная зависимость константы растворимости водорода в сплавах V-kPd с различным содержанием палладия (указано в ат%). График построен из *PCT*-данных (рис.2).

при которой мембрана (рис.1) ещё может работать в течение достаточно долгого времени без заметной деградации палладиевого покрытия [17, 18], и в то же время эта температура достаточно высокая, для того чтобы мембраны из сплавов с невысоким уровнем легирования (а также и из чистого ванадия) могли быть исследованы в области давлений, представляющих практический интерес (0.5-1.0 МПа), без риска их разрушения из-за слишком высокой концентрации растворённого в них водорода.

В качестве экспериментальных образцов использовались безопорные мембраны трубчатой формы и плоские с опорой из пористой нержавеющей стали. Обе поверхности мембран были покрыты слоем палладия толщиной ≈ 2 мкм. Трубчатые мембраны (рис. 5) имели толщину стенки, L , от 100 до 245 мкм, диаметр 6 мм и длину от 190 до 250 см. Оба конца трубчатой мембраны герметично соединялись с нержавеющей сталью путём сварки. Один конец заглушался, другой крепился к корпусу. Плоские мембранные образцы диаметром от 50 мм до 70 мм были сделаны из фольги толщиной 60 мкм и 110 мкм, и также с помощью сварки монтировались в корпус из нержавеющей стали (рис. 5).

Поток, проникающий через некоторые мембраны различной толщины и формы (трубчатые, плоские) из сплавов V-кPd с различным содержанием Pd представлен на рис. 6 в зависимости от давления на входной стороне мембраны при постоянном давлении (0.1 МПа) на выходной стороне. Можно видеть, что *поток водорода, проникающего через единичную мембрану, составляет десятки $\text{см}^3(\text{н.у.})/(\text{см}^2\text{сек})$, что на два*

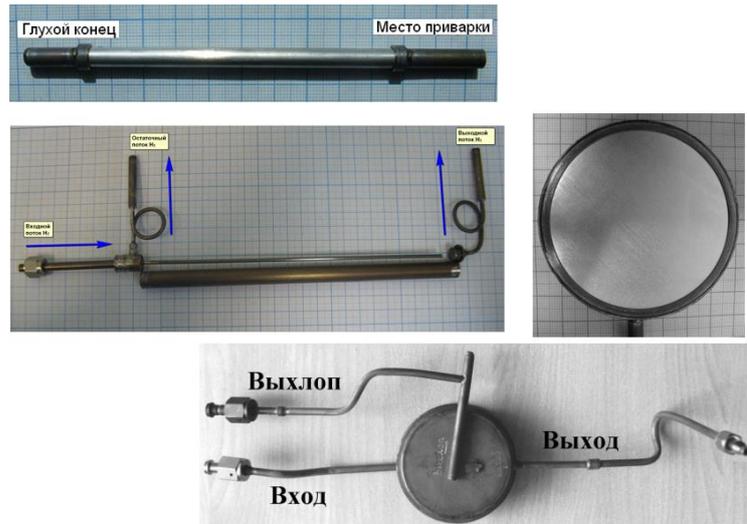


Рис.5. Образцы трубчатой и плоской мембран перед монтажом и в корпусе.

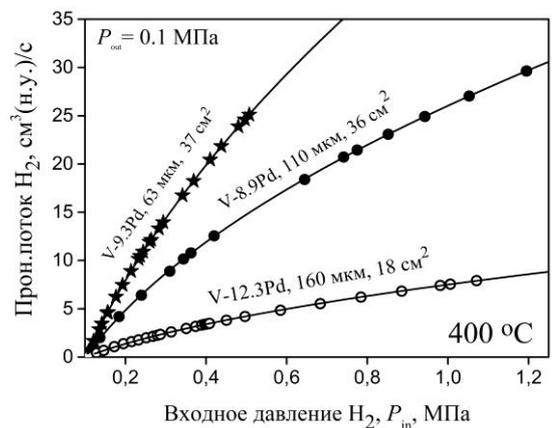


Рис. 6. Поток H_2 сквозь мембраны из сплавов V-кPd в зависимости от давления на входной стороне мембраны, P_{in} , при постоянном давлении на выходной стороне $P_{\text{out}} = 0.1$ МПа.

порядка превосходит потоки, достигаемые зарубежными исследователями, работающими в том же направлении со сплавами металлов 5-ой группы, но пока ещё лишь с образцами малой площади (менее 1 см²) и существенно большей толщины (масштаба 1 мм) [6 - 10].

На рис. 7 представлена плотность проникающего потока водорода j как функция от разности корней входного и выходного давлений, $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$, для мембран из сплавов V-κPd с разным содержанием палладия (при разной толщине мембран). Спрямление

экспериментальных данных в этих координатах доказывает, что транспорт водорода через мембрану при 400 °С определяется его диффузией через объём мембраны, а роль диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности палладиевого покрытия относительно невелика. Плотность потока j через конкретные мембраны при типичных рабочих давлениях и толщинах j превосходит 0.5 см³(н.у.)/(см²с) и оказывается существенно (в разы) выше, чем в случае мембран из палладиевых сплавов при тех же условиях. При этом концентрация растворённого водорода (указана на рис. 7 для давления $P_{in} = 0.5$ МПа) – для всех представленных сплавов оказывается существенно ниже предельно допустимого значения, при котором можно ожидать перехода в хрупкое состояние (атом Н / атом Ме ≈ 0.2 [14].

Из пропорциональности между j и $(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$ следует, что проникающий поток может быть выражен как $j = (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}) \cdot KD / L$, где K и D – константа растворимости и коэффициент диффузии водорода в материале. Соответственно, из данных по проникающему потоку (рис. 6, 7) для

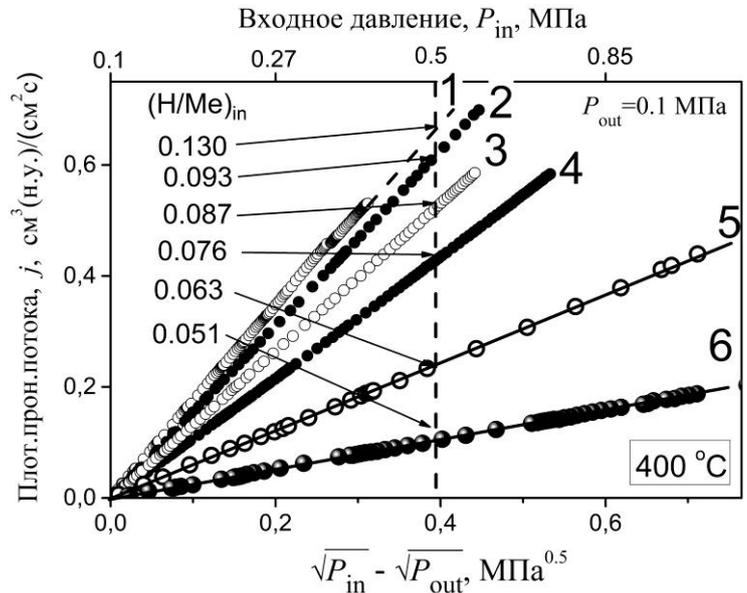


Рис. 7. Плотность потока водорода, проникающего сквозь мембраны из сплавов V-κPd, от разности корней входного и выходного давлений. Давление на выходной стороне $P_{out} = \text{const} = 0.1$ МПа. Цифры со стрелками указывают максимальную концентрацию растворённого водорода для данного сплава при давлении 0.5 МПа и 400 °С.

1. $\kappa = 8$ ат.%, $L = 100$ мкм, 2. $\kappa = 10$ ат.%, $L = 60$ мкм, 3. $\kappa = 10.4$ ат.%, $L = 60$ мкм, 4. $\kappa = 11.2$ ат.%, $L = 100$ мкм, 5. $\kappa = 12.3$ ат.%, $L = 160$ мкм, 6. $\kappa = 14.8$ ат.%, $L = 245$ мкм.

исследованных сплавов V-κPd может быть найдена константа проницаемости по водороду $G_{V-\kappa Pd} = (KD)_{V-\kappa Pd}$. На рис.8 $G_{V-\kappa Pd}$, нормированная на значение константы проницаемости для чистого ванадия $G_V = (KD)_V$, представлена как функция содержания палладия в сплаве κ. Здесь же дан и коэффициент диффузии Н в сплавах V-Pd, $D_{V-\kappa Pd}$, полученный делением $G_{V-\kappa Pd}$ на найденную ранее (рис. 3, 4) константу растворимости $K_{V-\kappa Pd}$ и приведённый к его значению для чистого ванадия D_V . Можно видеть,

что легирование существенно сильнее снижает константу проницаемости, чем коэффициент диффузии. Таким образом, легирование ванадия палладием приводит к поставленной цели: снижение константы проницаемости $(KD)_{V-\kappa Pd}$ происходит в основном за счет снижения растворимости водорода $K_{V-\kappa Pd}$ при том, что высокая скорость диффузии Н, присущая ванадию, меняется не значительно. Заметим, что для всех исследованных сплавов V-κPd константа проницаемости оказывается существенно выше, чем для палладия (рис. 8).

В четвертой главе приведены результаты исследования скорости транспорта водорода сквозь мембраны из сплавов V-κPd в зависимости от температуры.

Экспериментальная зависимость плотности потока, проникающего через трубчатые мембраны толщиной ≈ 200 мкм из сплавов V-κPd от температуры представлена на рис. 9. Все сплавы, включая самый высоколегированный демонстрируют высокую проницаемость, которая во всём исследованном диапазоне температур (300 – 550 °C) практически не завит от T .

Тот факт, что вместо обычной экспоненциальной зависимости от температуры проникающий поток

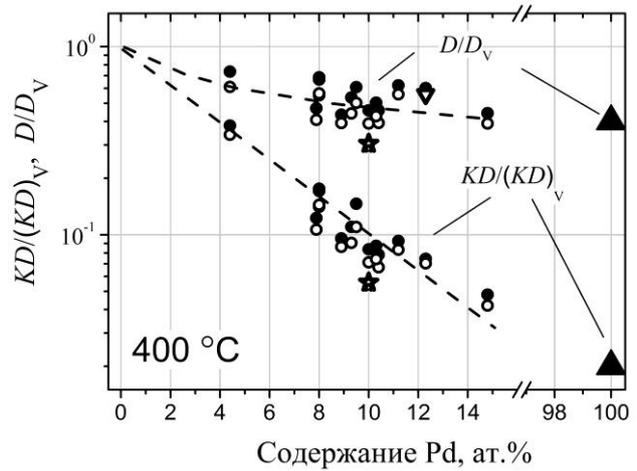


Рис. 8. Приведенные константа проницаемости водорода, $(KD)_{V-\kappa Pd}/(KD)_V$, и коэффициент диффузии водорода, $D_{V-\kappa Pd}/D_V$, для сплавов V-Pd с различным содержанием легирующей добавки при 400 °C. ▲ - данные чистого Pd [11].

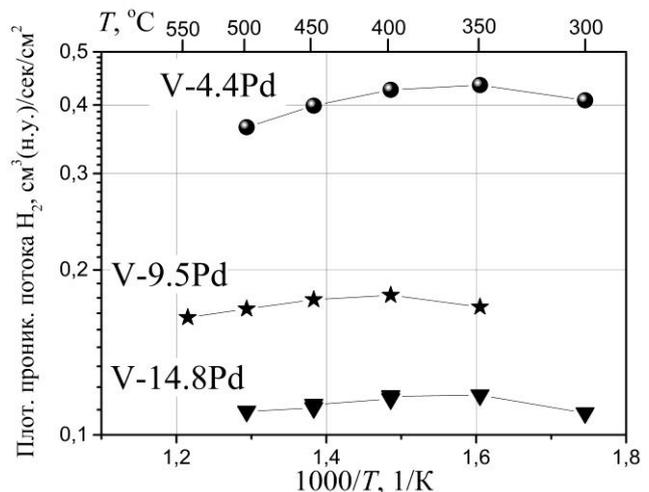


Рис. 9. Температурная зависимость плотности потока, проникающего сквозь мембрану на основе сплава V-κPd при постоянных входном и выходном давлениях.

почти от неё не зависит, свидетельствует о том, что при варьировании температуры перенос водорода не определяется полностью диффузией через толщу мембраны: существенную роль играют также процессы на поверхности палладиевого покрытия.

Кинетика диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности палладиевого покрытия исследовалась в экспериментах с мембранами из *чистого ванадия*. Для чистого ванадия константа проницаемости известна во всём исследуемом диапазоне T , и это позволяет рассчитать поток проникающего водорода при пренебрежимом вкладе процессов на поверхности. Однако, в реальности поток, проникающий сквозь ванадиевую мембрану при всех температурах (и особенно при $T < 400$ °С) оказывается значительно меньше. Это означает, что процессы на поверхности дают существенный вклад, этот вклад можно определить и таким образом исследовать кинетику диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности, конкретно это позволяет найти вероятность, α , диссоциативной абсорбции молекул H_2 в палладиевое покрытие в условиях нашего эксперимента. Найденная таким образом температурная зависимость α (рис. 10) может быть аппроксимирована как

$$\alpha(T) = 0.6 \exp\left(-\frac{50200 \text{ Дж / моль}}{RT}\right) \quad (1).$$

Отметим, что как по масштабу величины, так и по характеру зависимости от T найденная вероятность диссоциативного прилипания молекул H_2 к палладиевому покрытию коррелирует с литературными данными [1, 3].

С учётом найденной $\alpha(T)$, а также зависимости от T константы растворимости $K_{V-\kappa Pd}(T)$ в сплавах V- κPd (рис. 4), из экспериментальной температурной зависимости проникающего потока (рис. 9) с

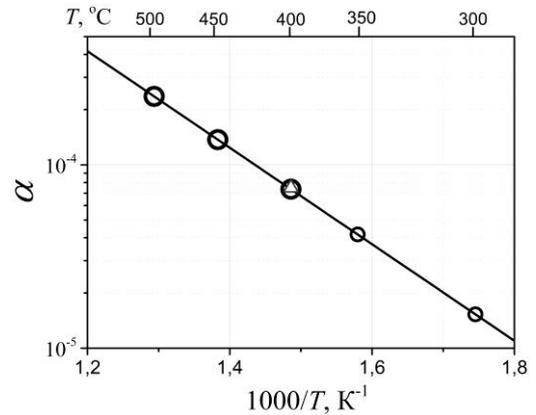


Рис. 10. Вероятность диссоциативного прилипания молекул H_2 к палладиевому покрытию.

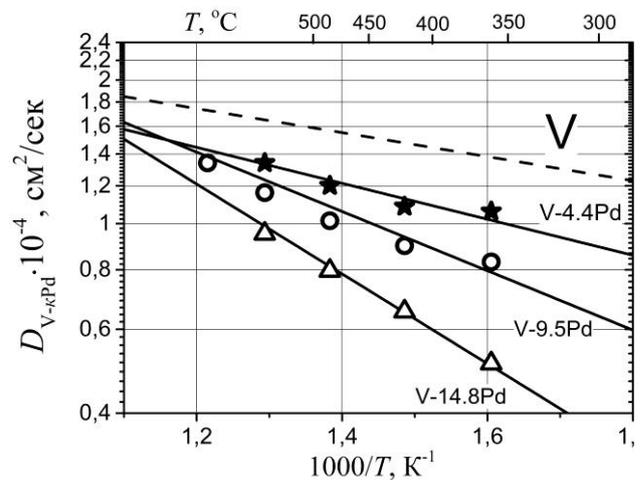


Рис. 11. Температурная зависимость коэффициента диффузии водорода, $D_{V-\kappa Pd}$, в сплавах V- κPd .

помощью известных соотношений [5, 17] может быть определена температурная зависимость коэффициента диффузии водорода $D_{V-\kappa Pd}$ в сплавах V-κPd, представленная на рис. 11.

Как и следовало ожидать, коэффициент диффузии атомов H во всех исследованных сплавах экспоненциально зависит от температуры и эта зависимость тем сильнее, чем выше степень легирования. Это означает, что с ростом легирования растёт барьер диффузии. Одновременно, как это типично, растёт и предэкспоненциальный множитель (увеличивается частота попыток преодолеть барьер).

Характеристики исследованных сплавов, отвечающие за транспорт водорода, могут быть выражены экспоненциальными соотношениями:

$$K_{V-\kappa Pd}(T) = (K_{V-\kappa Pd})_0 \exp - \frac{\Delta H_{V-\kappa Pd}}{RT} \quad (2)$$

$$D_{V-\kappa Pd}(T) = (D_{V-\kappa Pd})_0 \exp - \frac{(E_{V-\kappa Pd})_D}{RT} \quad (3)$$

$$G_{V-\kappa Pd}(T) = K_{V-\kappa Pd} \cdot D_{V-\kappa Pd} = (G_{V-\kappa Pd})_0 \exp - \frac{(E_{V-\kappa Pd})_G}{RT} \quad (4).$$

Найденные показатели экспонент констант растворимости, коэффициентов диффузии и констант проницаемости и их предэкспоненциальные факторы для трех сплавов V-Pd, а также для чистого ванадия представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Состав сплава	$(K_{V-\kappa Pd})_0$, [атомН/ (см ³ Па ^{0.5})]	$\Delta H_{V-\kappa Pd}$, [Дж/моль]	$(D_{V-\kappa Pd})_0$, [см ² /с]	$(E_{V-\kappa Pd})_D$, [Дж/моль]	$G_{(V-\kappa Pd)}_0$, [атом Н/ (см Па ^{0.5} с)]	$(E_{V-\kappa Pd})_G$, [Дж/моль]
V	$1.7 \cdot 10^{18}$	-32650	$3.5 \cdot 10^{-4}$	4800	$5.95 \cdot 10^{14}$	-27850
V-4.4Pd	$1.7 \cdot 10^{18}$	-28970	$4.1 \cdot 10^{-4}$	7190	$6.97 \cdot 10^{14}$	-21780
V-9.5Pd	$1.7 \cdot 10^{18}$	-24700	$7.9 \cdot 10^{-4}$	11900	$1.34 \cdot 10^{15}$	-12800
V-14.8Pd	$1.7 \cdot 10^{18}$	-20270	$1.64 \cdot 10^{-3}$	17980	$2.79 \cdot 10^{15}$	-2290

Соответственно, с учётом найденной вероятности диссоциативного прилипания к палладиевому покрытию (1) имеются все параметры, позволяющие с помощью известных соотношений [5, 17] рассчитать любую мембранную систему, обеспечивающую требуемую производительность при заданных входном и выходном давлениях.

Пятая глава посвящена описанию производительностью $1 \text{ м}^3/\text{час}$ сверхчистого водорода, созданного на основе мембран из исследованных сплавов V-Pd для питания твёрдополимерных топливных элементов и генерации с их помощью $\approx 1 \text{ кВт}$ электрической мощности.

Мембранная сборка, состоящая из восемнадцати трубчатых мембран (рис. 12) из разработанного сплава V-Pd, помещалась в герметичный корпус и далее в термостат.

Результаты испытаний с чистым водородом и с модельной газовой смесью ($50\% \text{H}_2 + 50\% \text{N}_2$) представлены на рис. 13 и 14. При парциальном давлении H_2 в смеси 0.6 МПа достигается поток водорода $12 \text{ л. (н.у.) / мин}$. При подаче этого потока в топливный элемент он генерирует номинальную мощность 1 кВт при КПД 40% . Параллельно ведутся долговременные испытания трубчатых мембран из V-Pd. Время наработки составляет на данный момент $\approx 7000 \text{ час}$, испытания продолжаются.

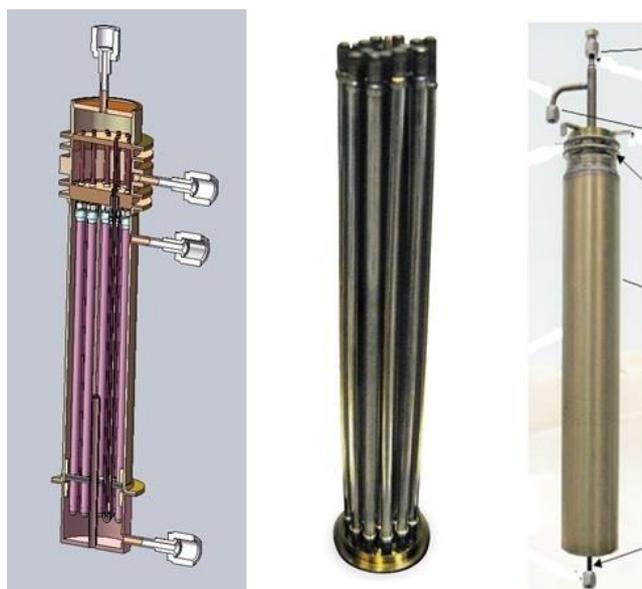


Рис. 12. Мембранная система производительностью $1 \text{ м}^3(\text{н.у.})/\text{час}$ сверхчистого водорода: концептуальная конструкция, сборка из 18 трубчатых мембран на фланце, мембранная система в корпусе.

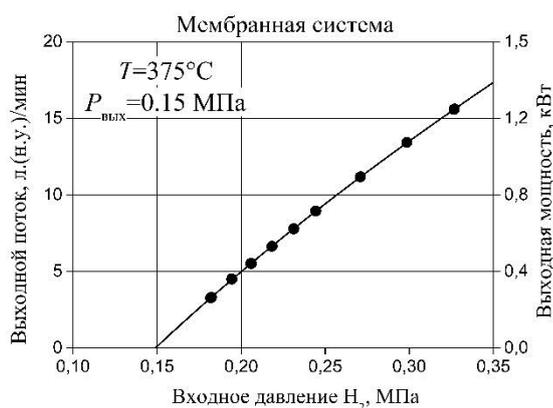


Рис. 13. Зависимость производительности мембранной системы от давления водорода на ее входе.

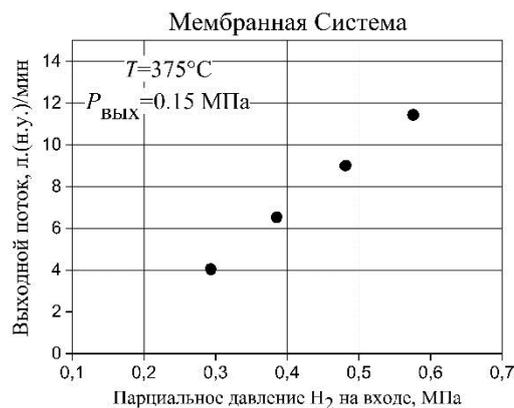


Рис. 14. Зависимость производительности мембранной системы от парциального давления водорода P_{in} в модельной смеси $\text{N}_2 + \text{H}_2$ (полное давление 1.2 МПа) при давлении H_2 на выходе мембранной системы $P_{\text{out}} = 0.15 \text{ МПа}$.

Основные результаты и выводы.

В рамках данной диссертационной работы был исследован перенос водорода через мембраны на основе сплавов, представляющих собой твёрдые растворы палладия в ванадии с содержанием палладия от 0 до 15%.

1. Исследована растворимость водорода в твёрдых растворах V-κPd.
 - а. Получены *PCT*-данные для $0 < \kappa < 18.8$ ат.% в диапазоне температур 150 – 400 °С, давлений от 10^{-4} до 1.0 МПа и концентраций растворённого водорода H/Me от 0.0001 до 0.56. Найдена константа растворимости водорода K (константа Сивертса) для всех исследованных сплавов как функция T и κ .
 - б. Найдено, что легирование ванадия палладием эффективно снижает растворимость водорода (сильнее, чем какие-либо другие элементы для которых имеются литературные данные).
 - с. Показано, что растворимость водорода при легировании ванадия палладием снижается в основном за счет изменения энтальпии растворения при почти постоянном значении энтропийного фактора.
2. Определена скорость диссоциативно-ассоциативных процессов при взаимодействии водорода с палладиевым покрытием.
 - а. Найдено, что вероятность абсорбции молекул H_2 через палладиевое покрытие α имеет сильную экспоненциальную зависимость от T (≈ 50 кДж/моль) и по масштабу величины (10^{-5} - 10^{-4}) соответствует значениям, известным для поверхности поликристаллического палладия, покрытого монослоем неметаллической примеси (наиболее вероятно С).
 - б. Показано, что в рабочем диапазоне T (300 – 400 °С) значения α таковы, что процессы на поверхности влияют на перенос водорода через мембраны Pd-(V-κPd)-Pd уже существенно, но ещё не настолько, чтобы радикально снизить скорость переноса, обусловленную чрезвычайно быстрой транскристаллической диффузией через твёрдые растворы палладия в ванадии.
 - с. Найдено, что влияние процессов на поверхности палладиевого покрытия на перенос водорода через мембраны Pd-(V-κPd)-Pd тем существеннее, чем ниже содержание палладия в сплаве κ .
3. Определены коэффициенты диффузии водорода, D , для твёрдых растворов палладия в ванадии в диапазоне температур 300 – 550 °С.
 - а. Найдено, что с ростом содержания палладия в сплаве одновременно растут энергия активации диффузии и предэкспоненциальный фактор.
 - б. В области рабочих температур (350 - 400 °С) легирование ванадия палладием лишь незначительно снижает D и в результате в сплавах V-κPd

водород сохраняет высокую подвижность характерную для чистого ванадия.

4. Исследована проницаемость по водороду мембран Pd-(V-κPd)-Pd в зависимости от степени легирования ($0 < \kappa < 14.8$ ат.%), давления водорода ($0.001 \text{ МПа} < P_{\text{in}} < 0.6 \text{ МПа}$) и температуры ($300 \text{ }^\circ\text{C} < T < 550 \text{ }^\circ\text{C}$).

а. Найдено, что плотность проникающего потока водорода при всех исследованных уровнях легирования и температурах существенно выше, чем в случае мембран из палладия и его сплавов при тех же условиях.

б. В исследованном интервале T ($300 \text{ }^\circ\text{C} < T < 550 \text{ }^\circ\text{C}$) проникающий поток для всех исследованных сплавов почти не зависит от температуры. Найдено, что причиной этого является существенное влияние диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности палладиевого покрытия.

с. Для всех исследованных сплавов найдена константа проницаемости KD как функция κ и T .

5. Определены все параметры, отвечающие за перенос водорода через мембраны Pd-(V-κPd)-Pd, позволяющие рассчитать проникающий поток при заданных условиях: содержании палладия в сплаве, κ , толщине мембраны, L , толщине палладиевого покрытия L_{Pd} , входного, P_{in} , и выходного, P_{out} , давлений и температуры, T . Даны примеры расчёта.

6. Образцами для исследования служили плоские и трубчатые мембраны, толщина, площадь поверхности и конструкция которых позволяют рассматривать их в качестве прототипов реальных мембран, дающих потоки сверхчистого водорода, представляющие практический интерес (десятки $\text{см}^3(\text{н.у.})/\text{сек}$). Все образцы мембран трубчатой формы продемонстрировали надёжную работу в условиях давлений и температур, типичных для практических приложений.

7. Успешно испытан прототип мембранной системы, состоящий из 18 трубчатых мембран, предназначенный для извлечения потока сверхчистого водорода $\approx 1 \text{ м}^3(\text{н.у.})/\text{час}$ из газовой смеси при полном давлении 1.2 МПа и парциальном давлении водорода 0.6 МПа.

8. Мембранная система (п.7) обеспечила поток сверхчистого водорода для питания батареи топливных элементов и генерации $\approx 1 \text{ кВт}$ электрической мощности.

Публикации по теме диссертации.

A1) Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Peredistov E.U., Livshits A.I., Substitutional V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen:

hydrogen solubility at 150–400 °C // *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, issue 34, 2014, p. 19682 – 19690.

- A2) Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Peredistov E.Yu., Livshits A.I. Hydrogen transport through V–Pd alloy membranes: Hydrogen solution, permeation and diffusion // *Journal of Membrane Science*, № 481, 2015, p. 54 – 62.
- Б1. Патент РФ на изобретение № 2602104 от 19 октября 2016 г.
Способ изготовления мембраны для выделения атомов и ионов водорода из газовых смесей // Лившиц А.И., Передистов Е.Ю. [и др.].
- Б2. Патент РФ на полезную модель № 165162 от 15 октября 2016 г.
Устройство для откачки изотопов водорода из вакуумного объема термоядерной установки // Лившиц А.И., Передистов Е.Ю. [и др.].
- Б3. Патент РФ на изобретение № 2605561 от 30 ноября 2016 г.
Способ выделения изотопов водорода из газовых смесей // Лившиц А.И., Передистов Е.Ю. [и др.].
- Б4. Патент РФ на полезную модель № 171025 от 17 мая 2017 г.
Устройство для получения синтез-газа // Передистов Е.Ю., Бобылев И.В. [и др.].

Список использованной литературы.

1. Лившиц А.И., Ноткин М.Е. Сверхпроницаемость ниобиевой перегородки по атомам и ионам водорода // *Письма в ЖТФ*. 1981, т. 7, в. 23, 1417-1420 с.
2. Лившиц А.И., Ноткин М.Е., Яковлев С.В., Пустовойт Ю.М. Сверхпроницаемость ниобиевой мембраны по атомам и ионам водорода с энергией от 2 до 4000 эВ // *ВАНТ*, серия: Термоядерный синтез. 1982, выпуск 2(10), 77-79 с.
3. Livshits A.I., Notkin M.E., Samartsev A.A. Physico-Chemical Origin of Superpermeability - Large-Scale Effects of Surface Chemistry on "Hot" Hydrogen Permeation and Absorption in Metals // *J.Nucl.Mater.* 1990, № 170, 74-94 с.
4. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A.I. Hydrogen transport by group 5 metals: Achieving the maximal flux density through a vanadium membrane // *Tech. Phys. Lett.* 2014, V. 40, №3, p. 228–230.
5. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A. I. Pd-V-Pd composite membranes: Hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability // *J. Memb. Sci.* 2014, V. 457, p. 103–112.

6. Uchida M., Mino K., Kondo N., Yoshizawa H. Hydrogen Purification Technology – Development of Hydrogen Permeation Membrane // [H] Engineering Review. 2008, № 39, p. 40-44.
7. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., V–W alloy membranes for hydrogen purification // J. Alloys Compd. 2011, № 509, p. 881–884.
8. Dolan M.D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation // Journal of Membrane Science. 2010, № 362, p. 12–28.
9. Paglieri S.N., Wermer J.R., Buxbaum R.E., Ciocco M.V., Howard B.H., Morreale B.D. Development of membranes for hydrogen separation: Pd coated V–10Pd // Energy Materials. 2008, № 3, p. 169 – 176.
10. Edoardo Magnone, Sung Il Jeon, Jung Hoon Park, Yong Taek Lee. High-performance boron-doped vanadium–aluminum alloy membranes for hydrogen separation // Materials Letters. 2012, № 73, p. 47–49.
11. Fromm E., Gebhardt E. (Eds.) // Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer, Berlin. 1976, p. 74.
12. Peterson D.T., Nelson S.O. Isopestic solubility of hydrogen in vanadium alloys at low temperatures // Metall Trans. 1985, V. 16A, p. 367-374.
13. Nishimura C., Komaki M., Amano M. Hydrogen Permeation Characteristics of Vanadium-Nickel Alloys // Materials Transactions, JIM. 1991, № 32, p. 501-507.
14. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., V–W alloy membranes for hydrogen purification // J. Alloys Compd. 2011, № 509, p. 881–884.
15. Sakamoto Y., Kajihara K., Ono E., Baba K., Flanagan T.B. Hydrogen solubility in palladium e vanadium alloys // Z. Phys. Chem. N. F. 1989, V. 165, p. 67-81.
16. Fukai Y. The Metal–Hydrogen System // Springer, second edition 2005.
17. Alimov V.N., Hatano Y., Busnyuk A.O., Livshits D.A., Notkin M.E., Livshits A.I. Hydrogen permeation through the Pd–Nb–Pd composite membrane: Surface effects and thermal degradation // Int. J. Hydrogen Energy. 2011, V. 36, № 13, p. 7737–7746.
18. Busnyuk A.O., Notkin M.E., Grigoriadi I.P., Alimov V.N., Lifshitz A.I. Thermal degradation of a palladium coating on hydrogen-tight niobium membranes // Tech. Phys. 2010, V.55, №1, p.117–124.