

УДК 53.092:53.096

Водородопроницаемые мембраны из сплавов V-Pd

Передистов Е. Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М. А. Бонч-Бруевича
Санкт-Петербург, 193232, Российская Федерация

Постановка задачи: одной из важнейших задач микроэлектроники является получение сверхчистого водорода; наиболее распространенный способ — доочистка водорода технической или высокой чистоты при помощи металлических мембран из палладия и его сплавов. **Предмет исследования:** альтернативой палладиевым мембранам являются мембраны на основе металлов пятой группы, в частности из бинарных сплавов V-Pd. **Метод исследования:** исследована растворимость водорода в сплавах замещения Pd-(V-xPd)-Pd ($x = 5; 7,5; 9,8$ ат. %); получены изотермы зависимости давления от равновесной концентрации растворенного водорода в металле в диапазоне температур (350–400 °С), давлений (5×10^{-3} –0,8 МПа) и концентраций растворенного водорода H/Me (4×10^{-4} до 0,6); получены плотности проникающего потока водорода сквозь мембраны при изменении входного давления 0,1 до 0,8 МПа, при давлении равном 0,1 МПа на выходной стороне мембраны и температуре 400 °С. **Результат:** полученные в ходе экспериментов значения проницаемости водорода через мембраны V-Pd наглядно показывают перспективность использования выбранных сплавов (V-7,5Pd, V-9,8Pd) для получения сверхчистого водорода.

Ключевые слова: получение водорода, сверхчистый водород, ванадиевые мембраны, сплавы металлов пятой группы

Введение

Получение сверхчистого водорода является актуальной задачей в различных сферах полупроводниковой промышленности. Один из самых эффективных способов — выделение сверхчистого водорода при помощи металлических мембран. Как правило, для этой цели применяются мембраны из сплавов палладия, способных выделять водород из газовых смесей со 100-процентной селективностью, однако их стоимость чрезвычайно высока.

Перспективной заменой являются мембраны на основе ванадия. Перенос водорода через решетку металлов пятой группы осуществляется гораздо быстрее, чем через решетки любых других металлов [1, 2]; быстрее всего это происходит в решетке ванадия. Ценой этого свойства является высокая растворимость водорода в металле [2], приводящая к охрупчиванию материала. Согласно работам [3–4] концентрация абсорбированного в ванадии водорода, соответствующая переходу в хрупкое состояние, равна приблизительно $H/Me \approx 0,22$ и не зависит от температуры в интересующем нас интервале 350–400 °С. Будем считать, что это также верно и для всех сплавов легирования ванадия.

Вторая проблема для практической применимости мембран из металлов пятой группы — их высокая химическая активность. Одним из решений является покрытие обеих сторон образца мембраны тонким (0,8–1,8 мкм) слоем палладия, который не только защищает основной материал мембран от окисления, но и обеспечивает высокую скорость диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности [5].

Библиографическая ссылка на статью:

Передистов Е. Ю. Водородопроницаемые мембраны из сплавов V-Pd // Вестник СПбГУТ. 2023. Т. 1. № 1. С. 6. EDN: IVCHLZ

Reference for citation:

Peredistov E. Hydrogen Permeable V-Pd Alloys Membranes // Herald of SPbSUT. 2023. Vol. 1. Iss. 1. P. 6. EDN: IVCHLZ

В качестве легирующего элемента выбран палладий, который сильнее, чем какие-либо другие элементы, снижает растворимость водорода в бинарных сплавах ванадия [1–7]. Исследование растворимости и транспорта водорода в сплавах $V-Pd$ представляет интерес как для фундаментальной науки, так и для практического применения — для решения задач производства микроэлектроники.

Методика и результаты определения растворимости водорода в сплавах $V-Pd$

В качестве образцов для исследования растворимости водорода использовались трубчатые мембраны с толщиной стенки 120–220 мкм, длиной от 7 до 10 см, диаметром 6 мм, с обеих сторон покрытые слоем палладия толщиной около 2 мкм [6, 7]. Образцы были изготовлены и проверены на соответствие заявленным характеристикам ООО «МЕВОДЭНА». Равновесная растворимость водорода в сплавах определялась стандартным методом Сиверта путем при заданных давлениях (5×10^{-3} –0,8 МПа) и температуры (350–400 °С) [8]. Из-за возможности механического разрушения образца вследствие охрупчивания исследования проводились сериями, с пошаговым увеличением давления в заданном диапазоне (5×10^{-3} –0,8 МПа) при одной температуре. Далее производилось дегазирование образца при помощи откачки турбомолекулярным насосом. После этого, без отключения откачки, производился напуск небольшого количества кислорода в камеру с образцом для окончательной обезводороживания. Затем образец вынимался из камеры для визуального осмотра. После окончания всех перечисленных процедур исследование проводилось при более низкой температуре.

Из экспериментальных данных было получено равновесное содержание водорода в образце, из значения которого вычиталось содержание водорода в палладиевом покрытии с обеих сторон образца. Для того чтобы определить равновесную концентрацию водорода, абсорбированного в палладиевом покрытии, использовались справочные данные по растворимости водорода в палладии [2]. Таким образом определялась концентрация растворенного водорода в сплавах $V-xPd$ ($x = 5; 7,5; 9,8$ ат. %).

Зависимости давления от равновесной концентрации растворенного водорода в металле (РС-зависимости) для температур 350–400 °С были получены для образцов сплавов $V-xPd$ с содержанием палладия ($x = 5; 7,5; 9,8$ ат. %), а также для чистого ванадия и чистого палладия, полученных на основании расчетов из литературы [2, 7, 8]. Полученные изотермы зависимости давления от равновесной концентрации растворенного водорода в металле (РСТ-зависимости) представлены на рисунке 1. Концентрация растворенного водорода в металле C выражена в виде атомного отношения $C \equiv H/Me$, где $Me = V + Pd$.

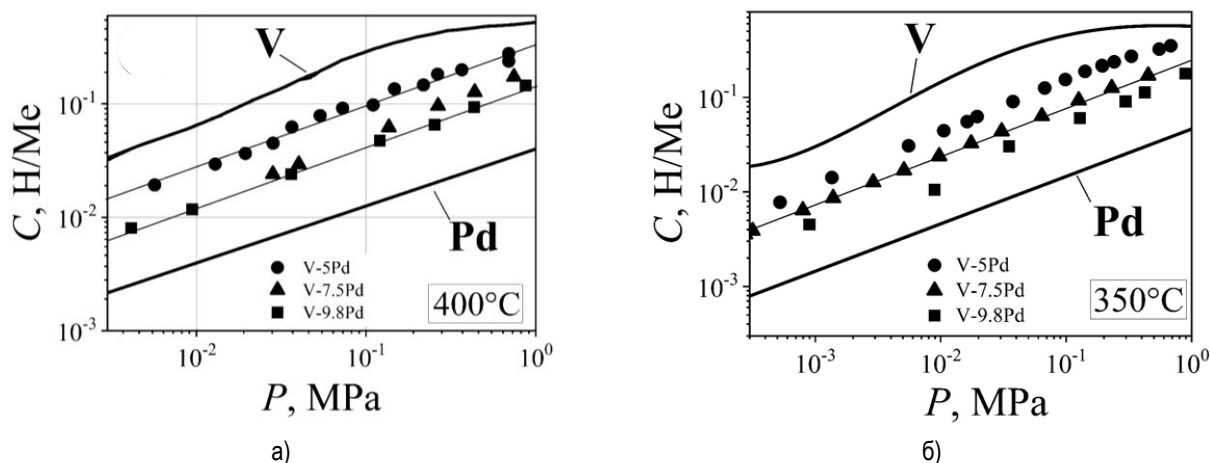


Рис. 1. Изотермы РС-зависимостей, полученные для образцов сплавов $V-xPd$ с содержанием палладия, ($x = 5; 7,5; 9,8$ ат. %), а также для чистого ванадия и чистого палладия при температуре 400 °С (а) и 350 °С (б)

После проведения всех испытаний образцы не подверглись разрушению, а величина течи не изменилась относительно значений, полученных до проведения экспериментов по растворимости, и составила $< 10^{-6}$ см³ (н.у.)/сек по изменению давления гелия (He) на входной стороне мембраны. В ходе исследования показано, что палладий является выгодным элементом для легирования ванадия, для сильного снижения растворимости в сплаве [7]. Чем выше концентрация легирующего элемента в

сплаве, тем сильнее снижается концентрация растворенного водорода (см. рисунок 1). Также стоит отметить, что в заданном интервале температур и давлений концентрация растворенного в мембране водорода для сплавов $V-7,5Pd$ и $V-9,8Pd$ не превышает критического значения [3, 4], и лишь для сплава $V-5Pd$ выходит за пределы данного диапазона. При этом для всех сплавов РС-зависимость меняется по закону Сиверса во всем измеряемом диапазоне.

Методика и результаты определения транспорта водорода через мембраны из сплавов $V-Pd$

После определения растворимости водорода в сплавах $V-Pd$ были получены данные по влиянию степени легирования ванадия на плотность проникающего потока водорода через полученные мембраны. Для этого были проведены эксперименты по нахождению плотности водорода, проникающего сквозь мембраны из сплавов $V-Pd$, от давления на входной стороне мембраны, при атмосферном давлении на выходной стороне мембраны. В ходе эксперимента давление на входной стороне мембраны менялось от $P_{in} = 0,1$ МПа до $P_{in} = 0,8$ МПа, при постоянном давлении на выходной стороне мембраны равно $P_{out} = 0,1$ МПа (рисунок 2).

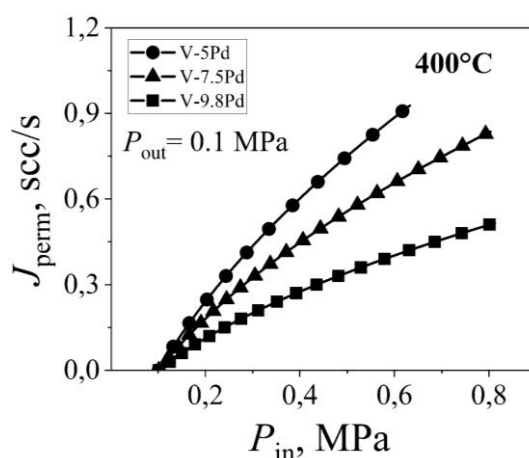


Рис. 2. Зависимость приведенной плотности проникающего через мембрану потока, J_{perm} , от давления водорода на входной стороне мембраны, P_{in} . Выходное давление H_2 постоянно и равно 0,1 МПа

Полученные значения зависимостей аппроксимировались при помощи уравнения [7]:

$$P_{in} = \frac{j}{Z_{H_2}} \times \left[\frac{1}{\alpha_{in}} + \left(\sqrt{\frac{1}{\alpha_{out}} + \frac{Z_{H_2}}{j} \cdot P_{out}} + \sqrt{4 \cdot Z_{H_2} \cdot j \cdot \sum_i \frac{L_i}{K_i \cdot D_i}} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где Z_{H_2} — газокинетический коэффициент; α_{in} — вероятность (коэффициент) диссоциативного прилипания молекулы H_2 к входной поверхности мембраны с последующим растворением в кристаллической решетке металла; α_{out} — то же для выходной поверхности; L_i — толщина i -го слоя; K_i и D_i — константы растворимости водорода и коэффициенты диффузии для каждого i -го слоя соответственно.

При этом значения вероятности диссоциативного прилипания молекулы H_2 к входной и выходной поверхности мембраны с последующим растворением в кристаллической решетке металла принимались равными и находились при помощи уравнения:

$$\alpha(T) = 0,6 \cdot e^{\left(-\frac{50200 \text{ Дж/моль}}{R \cdot T} \right)}. \quad (2)$$

Значения константы растворимости водорода в сплавах $V-Pd$, K_{V-Pd} находились из полученных РСТ-зависимостей. Значения коэффициентов диффузии для сплавов $V-Pd$ брались равными $x D_V$, где x — коэффициент, подбираемый наилучшим приближением к экспериментальным данным, $D_V = 3,5 \times 10^{-4} \exp(-20100 \text{ (Дж/моль)} / RT) \text{ см}^2/\text{с}$.

В ходе проведения эксперимента и повышении давления водорода мембрана $V-5Pd$ сломалась при давлении $\approx 0,6$ МПа. Согласно рисунку 1а при этом давлении концентрация растворенного водорода (H/Me) превышает значения 0,22, что и могло привести к охрупчиванию материала и разрушению мембраны [3–4]. Однако, согласно экспериментальным данным, полученным с другими образцами [7], это правило не всегда выполняется, и в некоторых случаях мембраны остаются герметичными даже при превышении предельно допустимых значений концентраций H/Me , что требует дальнейшего изучения.

С мембранами из сплавов $V-7,5Pd$ и $V-9,8Pd$ были получены зависимости приведенной плотности проникающего через мембрану потока от давления водорода на входной стороне мембраны во всем выбранном диапазоне. В пределах давлений (P_{in}) от 0,1 до 0,8 МПа концентрации H/Me не превышают значения 0,2; это позволяет не беспокоиться об охрупчивании материала мембраны.

Выводы

Полученные значения проницаемости водорода через мембраны $V-Pd$ наглядно показывают перспективность использования выбранных сплавов для получения сверхчистого водорода. Протестированные потоки, от 0,6 до 0,9 см³ (н.у.)/сек при входном давлении 0,1 МПа, способны покрыть требуемые объемы получаемого водорода для производства микроэлектроники. Получение сверхчистого водорода может лимитироваться не только значениями входного и выходного давлений водорода, но и степенью легирования материала. При этом стоимость водорода, получаемого при помощи мембран на основе сплавов замещения $V-Pd$, при прочих равных условиях, экономически выгоднее, чем при использовании коммерчески доступных мембран из палладия и его сплавов.

Литература

1. Moss T. S., Peachey N. M., Snow R. C., Dye R. C. Multilayer Metal Membranes for Hydrogen Separation // The International Journal of Hydrogen Energy. 1998. № 23 (2). PP. 99–106. DOI: 10.1016/S0360-3199(97)00030-X
2. Fromm E., Gebhardt E. Gase und Kohlenstoff in Metallen. Berlin: Springer, 1976.
3. Gahr S., Birnbaum H. K. Hydrogen Embrittlement of Niobium-III. High Temperature Behavior // Acta Metall. 1978. № 26. PP. 1781–1788. DOI: 10.1016/0001-6160(78)90089-5
4. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. V–W Alloy Membranes for Hydrogen Purification // Journal of Alloys and Compounds. 2011. № 509. PP. 881–884. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.161
5. Dolan M. D. Non-Pd BCC Alloy Membranes for Industrial Hydrogen Separation // Journal of Membrane Science. 2010. № 362. PP. 12–28. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.068
6. Alimov V. N., Bobylev I. V., Busnyuk A. O., Kolgatin S. N., Kuzenov S. R. et al. Extraction of Ultrapure Hydrogen with V-alloy Membranes: From Laboratory Studies to Practical Applications // The International Journal of Hydrogen Energy. 2018. № 43. PP. 13318–13327. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.121
7. Передистов Е. Ю. Перенос водорода в сплавах $V-Pd$ и мембранное выделение сверхчистого водорода для технологий микроэлектроники: дисс. ... канд. тех. наук. СПб.: СПбГПУ, 2017.
8. Schober T. Vanadium-, Niobium- and Tantalum-Hydrogen // Solid State Phenomena. 1996. № 49–50. PP. 357–422. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.49-50.357

Статья поступила 25 сентября 2023 г.

Одобрена после рецензирования 16 ноября 2023 г.

Принята к публикации 20 ноября 2023 г.

Информация об авторе

Передистов Евгений Юрьевич — кандидат технических наук, доцент кафедры физики Санкт-Петербургского государственного университета телекоммуникаций им. проф. М. А. Бонч-Бруевича.
E-mail: peredistov.eu@sut.ru

Hydrogen Permeable V-Pd Alloys Membranes

E. Peredistov

The Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications,
St. Petersburg, 193232, Russian Federation

Problem statement: one of the most important tasks of microelectronics is the production of ultrapure hydrogen; a common method for its production is the post-purification of technical or high-purity hydrogen using metal membranes made of palladium and its alloys. **Research subject:** as an alternative to palladium membranes are membranes based on group 5 metals, in particular from binary V-Pd alloys. **Method:** the solubility of hydrogen in substitution alloys Pd-(V-xPd)-Pd ($x = 5; 7.5; 9.8$ at.%) was studied. Isotherms of the dependence of pressure on the equilibrium concentration of dissolved hydrogen in the metal were obtained: in the range of temperatures (350–400 °C), pressures (5×10^{-3} –0.8 MPa) and concentrations of dissolved hydrogen H/Me (4×10^{-4} to 0.6); the permeation flux density of hydrogen through the membranes were obtained with variation of the inlet pressure changed from 0.1 to 0.8 MPa, the outlet pressure 0.1 MPa and the temperature 400 °C. **Result:** the values of hydrogen permeability through V-Pd membranes obtained during the experiments clearly show the prospects of using the selected alloys (V-7.5Pd, V-9.8Pd) to produce ultrapure hydrogen.

Keywords: hydrogen production, ultrapure hydrogen, vanadium membranes, Group 5 metal alloys

Information about Author

Evgenii Peredistov — Ph. D. of Engineering Sciences. Associate Professor at the Department of Physics (The Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications). E-mail: peredistov.eu@sut.ru