空气气氛热处理对 Pd 膜氢渗透性能的影响

殷朝辉[1,2],李 帅[1,2,*],杜 淼[1,2],米 菁[1,2],于庆河[1,2],郝 雷[1,2]

1. 中国有研科技集团有限公司 国家有色金属新能源材料与制品工程技术研究中心,北京 100088;
2. 有研工程技术研究有限公司,北京 101407

摘要:为了研究空气气氛热处理对 Pd 膜氢渗透性能的影响,采用化学镀沉积 Pd 膜,并对在 573 K 空气气氛热处理前后的 Pd 膜氢渗透性能进行分析评价。用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和氢渗透方法对 Pd 膜进行了表征,结果表明:沉积态 Pd 膜结构致密无缺陷,厚度为 5 μm 左右,Pd 膜在 673、723、773 K 的氢渗透率分别为 3.62×10^{-9}、5.12×10^{-9}、6.80×10^{-9} mol/(m·s·$Pa^{0.5}$)。573 K 空气气氛热处理会导致 Pd 膜表面粗糙度增加,表面积增大,氢在膜表面的解离吸附位点增加,进而提升膜的氢渗透性能。热处理后,Pd 膜在 673、723、773 K 的氢渗透率分别为 5.32×10^{-9}、6.44×10^{-9}、7.31×10^{-9} mol/(m·s·$Pa^{0.5}$),较热处理前提高了 1.1~1.5 倍。

关键词:Pd 膜;空气气氛热处理;氢渗透
中图分类号:TK91 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-9950(2024)02-0111-07
doi:10.7538/hhx.2024.YX.2023045

Effect of Heat Treatment in Air on Hydrogen Permeation Through Pd Membrane

YIN Zhao-hui[1,2], LI Shuai[1,2,*], DU Miao[1,2], MI Jing[1,2], YU Qing-he[1,2], HAO Lei[1,2]

1. China General Research Institute for Nonferrous Metals(GRINM) Group Co. Ltd., National Engineering Research Center of Nonferrous Metals Materials and Products for New Energy, Beijing 100088, China;
2. GRIMAT Engineering Institute Co. Ltd., Beijing 101407, China

Abstract: In order to study the effect of heat treatment in air on the hydrogen permeation in/through Pd membrane, Pd membrane was deposited via the electroless plating method and the hydrogen permeation flux of Pd membrane before and after heat treatment in air at 573 K was measured. The membranes were characterized by XRD, SEM, AFM and hydrogen permeation tests. The results show that Pd membrane is compact and defect-free and has a thickness of 5 μm. The hydrogen permeability of Pd membrane at 673 K, 723 K and 773 K are 3.62×10^{-9}, 5.12×10^{-9} mol/(m·s·$Pa^{0.5}$) and 6.80×10^{-9} mol/(m·s·$Pa^{0.5}$), respectively. The membrane treated in air at 573 K has higher surface roughness, larger surface area and more dissociation adsorption sites than the as-deposited membrane, thus improving the hydrogen permeability of the Pd membrane. After heat treatment, the

收稿日期:2023-04-23;**修订日期**:2023-07-06
基金项目:北京市自然科学基金项目(2212039)
*通信联系人:李 帅

hydrogen permeability of Pd membrane at 673, 723 K and 773 K are 5.32×10^{-9}, 6.44×10^{-9} mol/(m·s·$Pa^{0.5}$) and 7.31×10^{-9} mol/(m·s·$Pa^{0.5}$), respectively. The hydrogen permeability of such Pd membrane is 1.1-1.5 times higher than that of the as-deposited one.

Key words: Pd membrane; heat treatment in air; hydrogen permeation

氢能是一种理想的二次能源,对于解决当前化石能源带来的全球变暖和环境污染问题具有重要意义。使用氢同位素氘和氚作为燃料的核聚变反应能够产生大量的清洁能源,但核聚变过程中产生的杂质气体,会影响聚变反应的持续进行[1],必须对氢气及氘氚燃料气体进行分离提纯,去除杂质气体。作为制氢与下游氢气应用的重要环节,氢气分离技术主要包括物理吸附、化学吸附及膜分离法[2-4]。钯膜对氢气具有优异的选择渗透性能,且具有装置结构紧凑、能源效率高、环境友好等优点,在氢气分离纯化中得到了广泛的应用。

氢渗透性能是评价钯膜质量的一种重要指标,空气气氛热处理可以在一定程度上提升 Pd 膜的氢渗透性能,但关于空气气氛热处理对 Pd 膜氢渗透性能的影响机制还不明确。Mejdell 等[5]发现空气气氛热处理改变了吸附位点的类型或分布,使优先吸附 CO 的位点减少,H_2 吸附的有利位点增加,从而降低了 CO 对 Pd 膜的抑制效应。关于空气气氛热处理后 Pd 膜氢渗透率增加的原因,Yang 等[6]提出表面清洁假说,认为空气气氛热处理可以清除 Pd 膜表面的有机物等杂质。Yang 等[6]分析了空气吹扫前后 Pd-Ag 膜表面的碳含量,结果表明空气气氛热处理后,膜表面的碳含量减少了一半。但这一说法并不足以解释为什么清洁后的 Pd 膜经过空气气氛热处理后 H_2 渗透率依然会增加。因此,有理由相信除了去除表面杂质外,空气气氛热处理还存在其他的机制。Zhang 等[7]提出了吸附率假设,认为空气气氛热处理可以加速 Pd 膜的 H_2 吸附动力学,从而增强膜的氢渗透率。但他们目前的结果和讨论并没有提供关于空气氧化后解吸速率对 H_2 渗透率的可能影响的直接证据。

理解空气气氛热处理对 Pd 膜的氢渗透性能的影响及作用机制对改善 Pd 膜的氢渗透性能,推动其大规模工业化应用具有重要意义。本工作拟研究空气气氛热处理后 Pd 膜的组成和微观结构的变化以及与氢渗透性能的关系,并对空气气氛热处理对 Pd 膜氢渗透性能的影响机制做出解释。

1 Pd 膜透氢机理

Pd 膜对氢气具有良好的选择渗透性,而其它气体不能透过。Pd 原子的 4d 电子层缺少两个电子,特殊的电子结构使其具有较强的吸氢能力,吸附的氢分子在 Pd 膜表面解离为氢原子扩散通过 Pd 膜[8]。氢气在 Pd 膜中的渗透扩散过程服从溶解-扩散机制,如图 1 所示,氢分子在膜两侧分压差驱动力的作用下,首先在 Pd 膜表面吸附解离为氢原子,然后透过 Pd 膜扩散到另一侧,脱附并重组为氢分子。

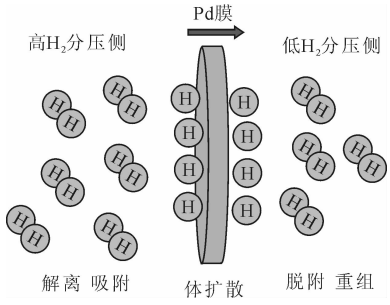


图 1 氢气透过 Pd 膜的溶解-扩散机制示意图

Fig. 1 Schematic diagram of dissolution-diffusion mechanism of hydrogen through Pd membrane

氢的渗透扩散过程中,理想状态下,氢气在膜表面的解离速率远大于氢原子在膜层中的扩散速率。此时,氢原子在膜层中的扩散是氢通过金属膜渗透的速率控制步骤。氢扩散到金属膜内部后,可用菲克第一定律描述氢原子通过 Pd 膜的通量(式(1))。

$$J_H = -\frac{D(c_2 - c_1)}{l} \tag{1}$$

式中:J_H,氢原子通过 Pd 膜的渗透通量,mol/(m^2·s);D,氢扩散系数,m^2/s;c_1、c_2,分别是氢原子在膜渗透侧和进料侧的浓度,mol/m^3;l,Pd 膜层厚度,m。

氢气通过 Pd 膜的渗透通量是其氢分压差的函数(式(2))。

$$J_H = \frac{\Phi}{l}(p_1^n - p_0^n) \tag{2}$$

式中:Φ,氢渗透率,mol/(m·s·Pa^n);l,Pd 膜层厚度,m;p_1、p_0,分别表示氢在进料侧和渗透侧的分压,Pa;n,压力指数。

氢气在 Pd 膜中的扩散过程服从式(2)所示的 Sieverts 定律,然而,实际上氢气透过 Pd 膜扩散的过程并不是一个理想过程(对应于压力指数 $n=0.5$),由于受到 Pd 膜表面质量、浓差极化、压差等因素的影响,总会偏移 Sieverts 定律,压力指数 n 也并不严格等于 0.5。当膜的表面反应过程是控制步骤时,由 Sieverts 定律,压力指数 $n=1$;氢透过膜层的扩散过程是控制步骤时,压力指数 $n=0.5$;膜的表面反应过程和体扩散过程同时控制氢气通过膜的渗透时,$n=0.5\sim1$。但是,氢气在渗透过程中受到扩散阻力、浓差极化、压力、操作温度等因素的影响,可能会偏离 Sieverts 定律。

此外,Pd 膜的氢渗透率还与温度有关,可用 Arrhenius 公式(式(3))表示。

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(\frac{-E_\Phi}{RT}\right) \tag{3}$$

式中:Φ,氢渗透率,mol/(m·s·Pa^n);Φ_0,指前因子,mol/(m·s·Pa^n);E_Φ,渗透活化能,kJ/mol;R,气体常数,8.314 J/(mol·K);T,绝对温度,K。

2　实验部分

2.1　试剂及仪器

多孔 Al_2O_3 陶瓷管,平均孔径 0.05 μm,外径 12 mm,南京工业大学;$PdCl_2$(分析纯)、$NH_3\cdot H_2O$(分析纯)、氯仿(纯度 99%)、EDTA·2Na(纯度 99%),北京化工厂;醋酸钯,纯度为 99%,北京伊诺凯科技有限公司;N_2H_4,纯度为 80%,天津市光复精细化工研究所。

氢通量测试装置,自制;MQV9500BSUH01010C 气体质量流量计,精度为 0.001 L/min,阿自倍尔仪表(大连)有限公司;D/max 2500 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;S4800 扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;SPM9700 原子力显微镜(AFM),日本岛津公司。

2.2　膜的制备

采用化学镀法在外径 12 mm、平均孔径 0.05 μm 的多孔 Al_2O_3 陶瓷管基体上沉积纯 Pd 膜。基体表面状态对后续 Pd 膜的制备影响较大,因此,首先需要对基体进行超声清洗,除去表面油污及灰尘。化学镀 Pd 膜前,采用醋酸钯活化法对基体进行活化,即将多孔 Al_2O_3 陶瓷管基体浸入含有醋酸钯的氯仿溶液中,然后将其在空气气氛中 523 K 热处理3 h,最后在 N_2H_4 溶液中还原,以获得活性位点,利于后续 Pd 膜的沉积。本研究中化学镀 Pd 膜的镀液成分及条件列入表 1。

表 1　化学镀 Pd 镀液成分

Table 1　Bath compositions and conditions for Pd electroless plating

成分	含量
$PdCl_2$	4.36 g/L
EDTA·2Na	60 g/L
$NH_3\cdot H_2O$	600 mL/L
N_2H_4	φ=1%

2.3　膜的表征

在 573 K 空气气氛对 Pd 膜进行热处理12 h,然后用无水乙醇对 Pd 膜进行超声清洗,烘干后进行氢通量测试。Pd 膜用石墨垫片密封,安装在不锈钢腔体内。以 2 K/min 的升温速率在真空条件下将 Pd 膜升温至 573 K 以上,随后分别在 673、723 K 和 773 K 测试 Pd 膜在 0.1～0.4 MPa 下的氢渗透通量,采用气体质量流量计测量透过 Pd 膜的气体通量。每次氢气渗透实验前,先通过氮气泄漏实验确认 Pd 膜是否泄露。采用 XRD 对热处理前后 Pd 膜表面的物相进行表征,采用 SEM 和 AFM 对热处理前后 Pd 膜的表面微观形貌进行表征。

3　结果和讨论

573 K 空气气氛热处理前后 Pd 膜表面的 XRD 图谱示于图 2。由图 2 可知:热处理前,在 $2\theta=40.0°$、$46.5°$、$67.9°$、$81.8°$、$86.3°$时分别存在

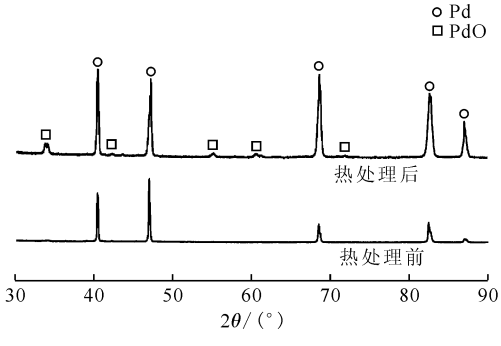


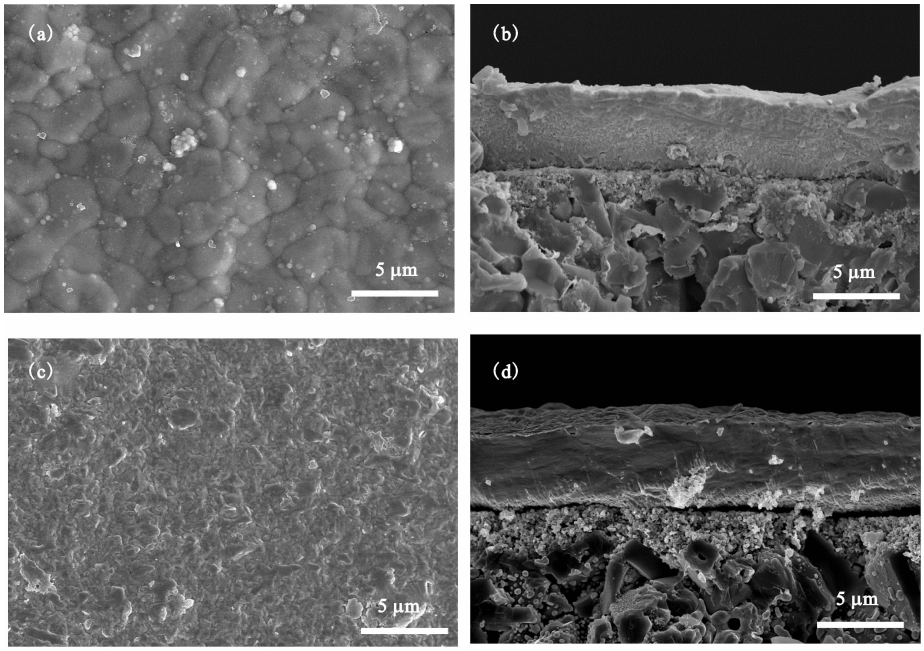
图 2　573 K 空气气氛热处理前后 Pd 膜的 XRD 图谱

Fig. 2　XRD pattern of as-deposited Pd membrane before and after heat treatment in air at 573 K

Pd 的衍射峰，为单一的 Pd 相，表明化学镀得到的 Pd 膜均匀地沉积到多孔 Al_2O_3 陶瓷管基体表面；空气气氛热处理后，观察到有 PdO 相生成，表明 Pd 膜表面被氧化。

573 K 空气气氛热处理前后 Pd 膜的 SEM 表征结果示于图 3。由图 3 可知：热处理前，Pd 膜层致密，无针孔、裂纹等明显缺陷，厚度为 5 μm 左右；573 K 空气气氛热处理后，Pd 膜表面粗糙度增加，无明显晶界，表面呈凸出的锥形结构，这是因为热处理后 Pd 晶格膨胀释放应力后的结构重排导致了锥形结构的产生。值得注意的是，热处理后，Pd 膜表面和横截面仍保持致密且无明显缺陷产生，厚度仍保持在 5 μm 左右，表明在此温度下对 Pd 膜进行热处理并不会破坏 Pd 膜的微观形貌。

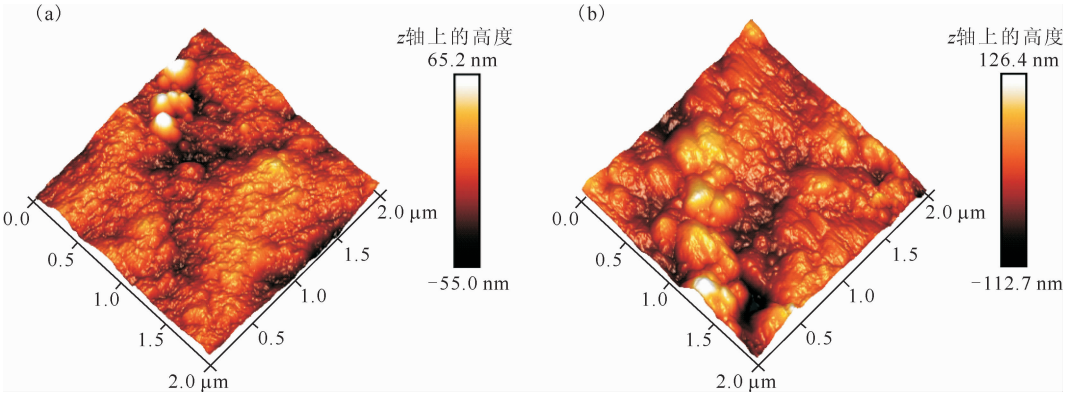
图 4 是 Pd 膜热处理前后表面的 AFM 图像。由图 4 可知：热处理前 Pd 膜表面较为平整，而 573 K 空气气氛热处理后，膜表面出现颗粒或者凸起的锥形结构，膜表面平均粗糙度（Ra）由 12 nm增加至25.8 nm，表面积增加15.8%，这表



(a)——热处理前表面形貌，(b)——热处理前横截面形貌，(c)——热处理后表面形貌，(d)——热处理后横截面形貌

图 3 573 K 空气气氛热处理前后 Pd 膜的表面及横截面 SEM 图

Fig. 3 SEM images of Pd membrane before and after heat treatment in air at 573 K



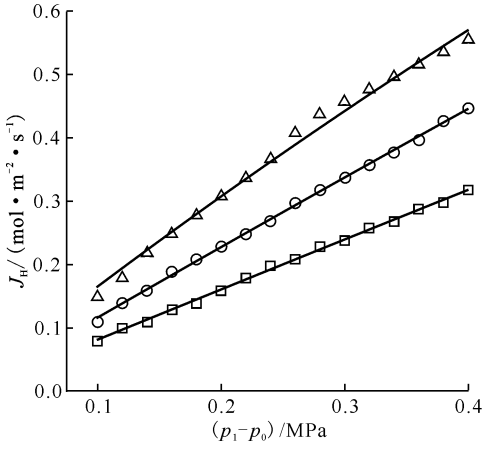
(a)——热处理前，(b)——热处理后

图 4 573 K 空气气氛热处理前后 Pd 膜的表面 AFM 图

Fig. 4 AFM images of Pd membrane before and after heat treatment in air at 573 K

明空气气氛下热处理可以明显改变 Pd 膜的表面形貌及结构,增加膜表面粗糙度,进而可能改善 Pd 膜的氢渗透性能。

热处理前 Pd 膜在不同温度下的氢渗透通量测试结果示于图 5。纯 Pd 膜在 673、723、773 K 时的氢渗透率分别为 3.62×10^{-9}、5.12×10^{-9}、6.80×10^{-9} mol/(m·s·$Pa^{0.5}$)。压差和温度对氢气透过 Pd 膜的扩散有显著影响,其中渗透侧和进料侧压力差作为氢气透过 Pd 膜扩散的驱动力,压差越大氢气扩散越快,氢渗透通量越大。采用式(2)对曲线进行拟合得到 673、723、773 K 时 Pd 膜的压力指数 n 分别为 0.71、0.75、0.81,介于 0.5～1 之间,这说明纯 Pd 膜的氢渗透过程并非完全由体扩散过程控制,还存在一定程度的表面过程控制,如氢在膜表面的解离、吸附等。

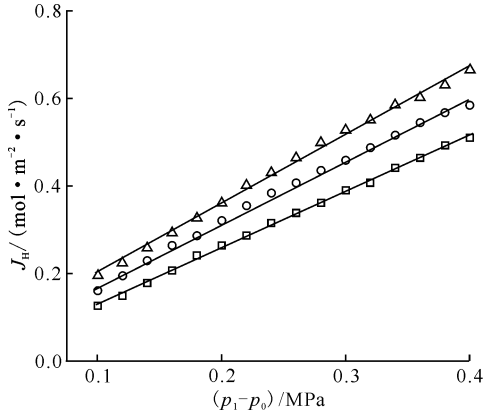


□——673 K, $y=(0.002\ 0\pm0.002\ 5)+(0.791\ 8\pm0.009\ 5)x$, $r^2=0.998\ 0$;
○——723 K, $y=(0.006\ 9\pm0.002\ 8)+(1.100\ 0\pm0.010\ 4)x$, $r^2=0.998\ 9$;
Δ——773 K, $y=(0.028\ 6\pm0.010\ 0)+(1.378\ 3\pm0.037\ 9)x$, $r^2=0.991\ 1$

图 5　不同温度和压差下热处理前 Pd 膜的氢渗透通量

Fig. 5　Hydrogen permeation flux of as-deposited Pd membrane as function of pressure difference at different temperatures

已有研究[7,9]表明,在 573 K 或者更高的温度对 Pd 膜进行空气气氛的热处理可以明显提高膜的透氢性而不损坏膜的质量。热处理后 Pd 膜的氢渗透通量测试结果示于图 6。由图 6 可知:氢渗透通量较热处理前有一定程度的增加,673、723 K 和 773 K 时 Pd 膜的氢渗透率分别为 5.32×10^{-9}、6.44×10^{-9}、7.31×10^{-9} mol/(m·s·$Pa^{0.5}$),氢渗透率较热处理前提高了 1.1～1.5 倍。空气气氛热处理后 Pd 膜的氢渗透率增加的原因主要是 Pd 膜在高温下被空气氧化后会在膜表面形成 PdO,同时表面形态发生变化,Pd 晶格膨胀释放应力引起结构重排,导致 Pd 膜表面出现颗粒或凸出的锥形结构,增加了 Pd 膜的表面积,从而使得氢在膜表面的解离吸附位点增加,最终表现为氢渗透率增加。关于空气气氛下热处理可以明显改善 Pd 膜的氢渗透性能,此前已有相关报道,但并没有一个统一的定论。正如引言中所述,Yang 等[6]提出表面清洁假说,Zhang 等[7]提出了吸附动力学假说。而大多数观点则认为空气气氛下热处理后 Pd 膜氢渗透性能增强的原因主要是由于 PdO 的形成增加了膜表面的粗糙度,使得膜的表面积增大,从而增强了氢渗透性能[10-13]。



□——673 K, $y=(0.000\ 7\pm0.002\ 3)+(1.289\ 4\pm0.012\ 3)x$, $r^2=0.998\ 6$;
○——723 K, $y=(0.032\ 5\pm0.005\ 7)+(1.418\ 8\pm0.021\ 2)x$, $r^2=0.996\ 7$;
Δ——773 K, $y=(0.043\ 3\pm0.006\ 5)+(1.578\ 9\pm0.024\ 4)x$, $r^2=0.996\ 4$

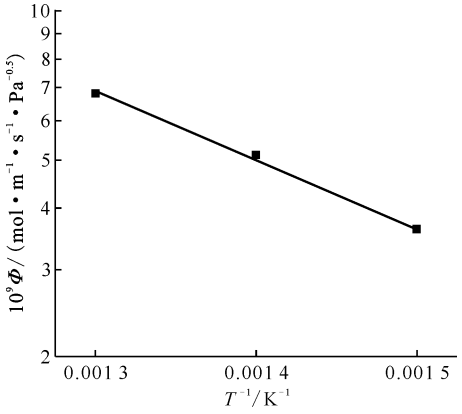
图 6　573 K 空气气氛热处理后不同温度和压差下 Pd 膜的氢渗透通量

Fig. 6　Hydrogen permeation flux of Pd membrane after heat treatment in air as function of pressure difference at different temperatures at 573 K

图 7 是 Pd 膜氢渗透 Arrhenius 曲线。由图 7 可知:氢渗透率的对数与温度倒数呈线性关系,由式(3)得到 Pd 膜的渗透活化能为 11.4 kJ/mol,在文献[14-16]中报道的 Pd 膜氢渗透活化能为 2.4～38 kJ/mol。

空气气氛热处理后 Pd 膜的 Arrhenius 曲线示于图 8。由图 8 和式(3)得到渗透活化能为

8.3 kJ/mol,低于热处理前 Pd 膜的渗透活化能,表明空气气氛热处理可以降低氢渗透阻挡势能,使得氢气更加容易透过 Pd 膜,这与热处理后 Pd 膜的氢渗透率增加相符合。

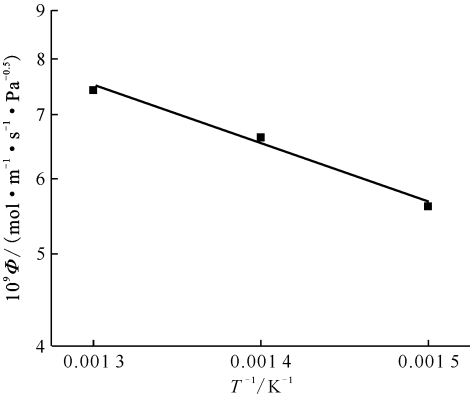


$y=(-6.384\ 6\pm0.106\ 3)+(-1\ 367.888\ 9\pm75.802\ 2)x$,

$r^2=0.993\ 9$

图 7 热处理前 Pd 膜的氢渗透 Arrhenius 曲线

Fig. 7 Arrhenius plot of hydrogen permeance plotted versus reciprocal temperature of Pd membrane



$y=(-7.335\ 1\pm0.091\ 1)+(-608.131\ 5\pm64.987\ 7)x$,

$r^2=0.977\ 4$

图 8 573 K 空气气氛热处理后 Pd 膜氢渗透 Arrhenius 曲线

Fig. 8 Arrhenius plot of hydrogen permeance plotted versus reciprocal temperature of Pd membrane after heat treatment in air at 573 K

4 结 论

采用化学镀法制备了表面致密的纯 Pd 膜,测试了不同温度下的氢气渗透通量,并研究了空气气氛热处理对 Pd 膜透氢性能的影响,主要结论如下:

(1) 热处理前 Pd 膜表面致密无缺陷,Pd 膜厚度为 5 μm 左右,Pd 膜在 673、723、773 K 的氢渗透率分别为 3.62×10^{-9}、5.12×10^{-9}、6.80×10^{-9} mol/(m·s·$Pa^{0.5}$);

(2) 573 K 空气气氛热处理能明显提高 Pd 膜的氢渗透率;热处理后,Pd 膜在 673、723、773 K 的氢渗透率分别为 5.32×10^{-9}、6.44×10^{-9}、7.31×10^{-9} mol/(m·s·$Pa^{0.5}$),与热处理前比,氢渗透率提高了 1.1～1.5 倍,这主要是由于 Pd 膜在 573 K 空气气氛热处理后,在膜表面形成了 PdO 相,同时,膜表面粗糙度增加,使得 Pd 膜的表面积增加,增加了氢在膜表面的解离吸附位点所致。

参考文献:

[1] 明廷凤,王二辉,高翔,等. 氘氚聚变等离子体物理实验中的涉氚问题[C]//中国核学会 2015 年学术年会论文集. 北京:中国原子能出版社,2015.

[2] Yan E, Huang H, Sun S, et al. Development of Nb-Ti-Co alloy for high-performance hydrogen separating membrane[J]. J Membr Sci, 2018, 565: 411-424.

[3] Bernardo G, Araújo T, da Silva Lopes T, et al. Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification[J]. Int J Hydrogen Energy, 2020, 45(12): 7313-7338.

[4] Ye F, Ma S, Tong L, et al. Artificial neural network based optimization for hydrogen purification performance of pressure swing adsorption[J]. Int J Hydrogen Energy, 2019, 44(11): 5334-5344.

[5] Mejdell A L, Chen D, Peters T A, et al. The effect of heat treatment in air on CO inhibition of a ～3 μm Pd-Ag (23wt.%) membrane[J]. J Membr Sci, 2010, 350(1-2): 371-377.

[6] Yang L, Zhang Z X, Gao X H, et al. Changes in hydrogen permeability and surface state of Pd-Ag/ceramic composite membranes after thermal treatment[J]. J Membr Sci, 2005, 252(1-2): 145-154.

[7] Zhang K, Gade S K, Hatlevik Ø, et al. A sorption rate hypothesis for the increase in H_2 permeability of palladium-silver(Pd-Ag) membranes caused by air oxidation[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 583-593.

[8] 王芳,解东来. 钯膜反应器及分离器的研发进展[J]. 应用化工,2011,40(9):1641-1644,1656.

[9] Okazaki J, Ikeda T, Tanaka D A P, et al. An

investigation of thermal stability of thin palladium-silver alloy membranes for high temperature hydrogen separation[J]. J Membr Sci, 2011, 366(1-2): 212-219.

[10] Roa F, Way J D. The effect of air exposure on palladium-copper composite membranes[J]. Appl Surf Sci, 2005, 240(1-4): 85-104.

[11] Abu El Hawa H W, Lundin S B, Paglieri S N, et al. The influence of heat treatment on the thermal stability of Pd composite membranes[J]. J Membr Sci, 2015, 494: 113-120.

[12] Peters T A, Stange M, Bredesen R. On the high pressure performance of thin supported Pd-23%Ag membranes-evidence of ultrahigh hydrogen flux after air treatment[J]. J Membr Sci, 201, 378(1-2): 28-34.

[13] Mejdell A L, Klette H, Ramachandran A, et al. Hydrogen permeation of thin, free-standing Pd/Ag23% membranes before and after heat treatment in air[J]. J Membr Sci, 2008, 307(1): 96-104.

[14] Ryi S K, Li A, Lim C J, et al. Novel non-alloy Ru/Pd composite membrane fabricated by electroless plating for hydrogen separation[J]. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(15): 9335-9340.

[15] Ryi S K, Xu N, Li A, et al. Electroless Pd membrane deposition on alumina modified porous hastelloy substrate with EDTA-free bath[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(6): 2328-2335.

[16] de Robertis E, Fundo A M, Motheo A J, et al. The influence of P content on the electrocatalytic properties of Pd-P electroless alloys for HER on aqueous/ethanolic media[J]. J Brazil Chem Soc, 2005, 16(1): 103-107.