

# Evoluzione della microstruttura e dei microstrain dello strato funzionale di Pd in membrane dense per la separazione dell'idrogeno

M. Brisotto, L. E. Depero, M. Brogna, C. Rinaldi

*In RSE negli ultimi anni sono state sviluppate membrane composite tubolari con strato funzionale di palladio con spessore di 10-20  $\mu\text{m}$ , in grado di operare fino a 400 °C, utilizzabili per la produzione di  $\text{H}_2$  e separazione della  $\text{CO}_2$  nei processi di Water Gas Shift (WGS) del gas di sintesi e di reforming dell'etanolo, in configurazione di reattore a membrana [1,2]. In questo lavoro, dopo una breve descrizione delle membrane tubolari con rivestimento funzionale di Pd per la separazione dell'idrogeno, vengono esposti i risultati della caratterizzazione effettuata sullo strato funzionale di Pd, mediante microdiffrazione dei raggi X con rivelatore bidimensionale, con microscopia elettronica (SEM-FEG +EDS) e spettroscopia Auger. Con la diffrazione X è stata valutata l'entità dei microstrain prima e dopo il trattamento di distensione e su membrane esercite. La spettroscopia Auger ha permesso di rivelare la natura della contaminazione che probabilmente ha causato in alcuni casi il significativo degrado delle prestazioni delle membrane. Al termine delle prove in impianto pilota la morfologia della membrana di Palladio cambia in modo significativo sia in superficie che sulla sezione. Le misure XRD con rivelatore bidimensionale hanno consentito di studiare l'evoluzione della microstruttura delle membrane tubolari dovuta a trattamento termico a 400 °C, soprattutto nelle fasi in cui avviene la permeazione dell'idrogeno.*

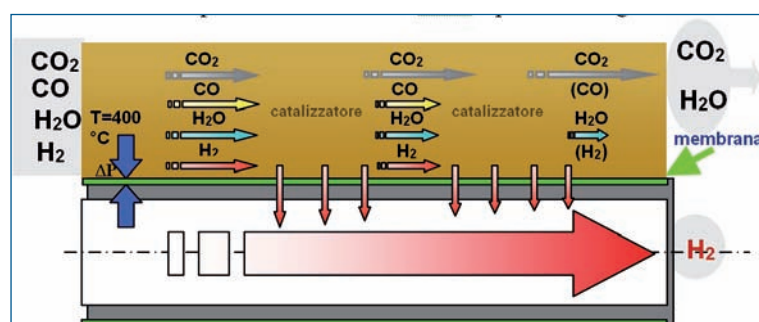
**Parole chiave:** Rivestimenti - Trattamenti termici - Diffrattometria - Energia - Idrogeno

## INTRODUZIONE

Il processo di Water Gas Shift e la separazione dell'idrogeno dall'anidride carbonica vengono effettuati utilizzando reattori tubolari in cui sono inserite membrane porose di acciaio inox su cui viene depositato un film di metallo in grado di garantire una buona efficienza nella separazione dell'idrogeno. Uno schema semplificato del reattore viene riportato in figura 1.

Tra i metalli che hanno un'elevata permeabilità all'idrogeno, il palladio possiede un'elevata selettività perché consente l'adsorbimento dell'idrogeno atomico e la diffusione attraverso gli interstizi del reticolo, secondo il meccanismo proposto in figura 2 [3].

La stabilità del film di Palladio è essenziale per mantenere nel tempo un'elevata efficienza del processo di separazione anche dopo migliaia di ore di esercizio. Come si



**Fig. 1 - Reattore tubolare per separazione dell'idrogeno per il processo di Water Gas Shift.**

*Fig. 1 - Scheme of a tubular reactor to separate Hydrogen in the Water Gas Shift process.*

può osservare dal diagramma di fase di Fig. 3, essa viene garantita quando il suo idruro forma la fase  $\alpha$  (sopra i 300 °C) perché il parametro di cella risulta simile a quello del metallo puro. In tal caso non si inducono tensioni e/o microstrain che provocherebbero microfessurazioni nel deposito con perdita di efficienza nel processo di separazione.

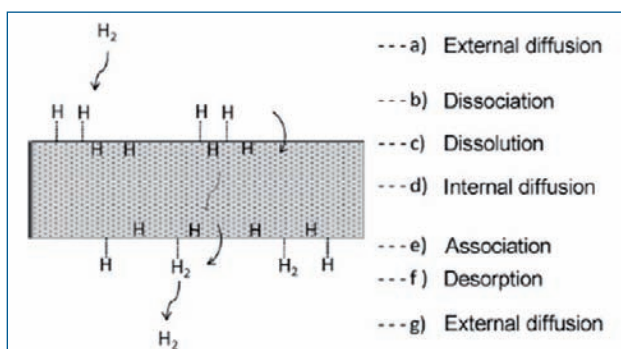
La formazione della fase  $\beta$  può essere evitata se la sali-

**M. Brisotto, L. E. Depero**

Laboratorio di Chimica per le Tecnologie, Università di Brescia e INSTM

**M. Brogna, C. Rinaldi**

RSE, Ricerca sul Sistema Energetico - Milano



**Fig. 2 - Adsorbimento dell'idrogeno nel Palladio.**

*Fig. 2 - Hydrogen Adsorption in Pd.*

ta in temperatura viene fatta in presenza di gas inerte (in genere si usa l'He) e la temperatura del processo viene mantenuta sopra i 300°C.

Le membrane sono ottenute mediante deposizione del Palladio da soluzione con metodo electroless, su supporto tubolare di acciaio inossidabile macroporoso con barriera ossidativa.

Una delle criticità emerse durante i primi cicli di utilizzo è stata la necessità di ottenere un film con microstruttura rilassata, per evitare microstrappi durante la prima fase di riscaldamento a 400°C con conseguente perdita di efficienza nel processo di separazione. Per questo motivo si è deciso di effettuare un trattamento di distensione sul film appena deposto per garantire una microstruttura idonea. [4]

Lo studio dei microstrain per mezzo della diffrazione dei raggi X ha contribuito ad una migliore comprensione del comportamento meccanico della membrana e quindi ad ottimizzare il trattamento termico di distensione da effettuare dopo la preparazione delle membrane.

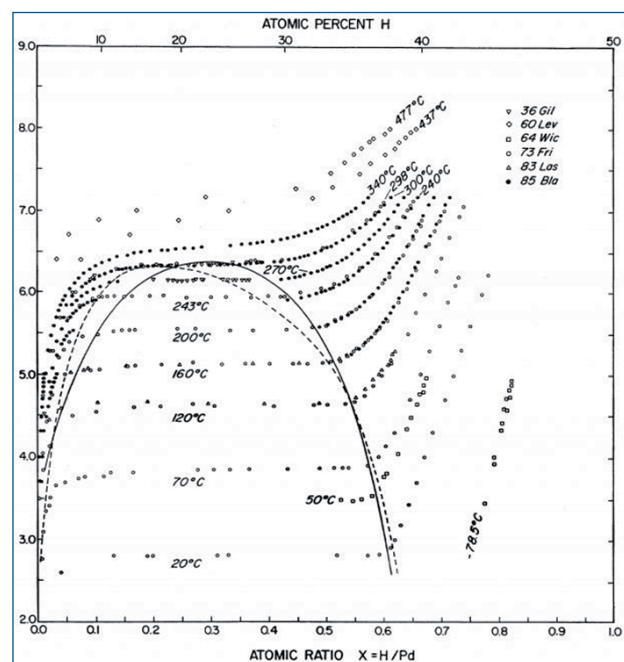
Dopo la preparazione, ogni membrana è stata sottoposta a prove di permeazione in gas puri e in miscele di gas in un impianto pilota di laboratorio. Alcune di tali membrane sono state poi provate in un reattore a membrana al palladio in condizioni di Water Gas Shift (WGS) del syngas e di reforming del bioetanolo. In questo lavoro si discutono i risultati della caratterizzazione metallografica e l'evoluzione microstrutturale delle membrane dopo esercizio.

## TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

Per le analisi della morfologia dello strato di Palladio è stato utilizzato un microscopio a scansione ad emissione di campo (SEM - FEG), corredato di microanalisi EDS (modelli SUPRA 40 o Tescan Mira XMH).

Alcune analisi con la spettroscopia Auger sono state effettuate sulla superficie di alcune membrane dopo l'esercizio nell'impianto pilota, per rilevare la presenza di eventuali elementi contaminanti depositati durante le prove al fine di chiarire i meccanismi che hanno causato il degrado di funzionalità osservato.

Per le misure XRD è stato utilizzato il micro diffrattome-



**Fig. 3 - Diagramma di stato Palladio - Idrogeno.**

*Fig. 3 - Phase Diagram of Pd-H.*

tro Rigaku D Max, dotato di un rivelatore bidimensionale costituito da un rivelatore bidimensionale (Image Plate) curvo, che copre con una singola esposizione un intervallo di 204° in 2θ e in β da 88° (2θ = 90°) fino a 360° (2θ < 45°). Il rivelatore permette di raccogliere dati con elevata risoluzione con errore di distorsione spaziale < 2%. L'intervallo dinamico del segnale raccolto copre sei ordini di grandezza, rendendo possibile misurare anche segnali molto deboli. A differenza dei rivelatori lineari e puntuali, che devono muoversi per coprire tutte le posizioni angolari del cerchio di diffrazione, il rivelatore bidimensionale raccoglie l'intero spettro di diffrazione con una sola esposizione, con tempi di acquisizione ridotti. Le immagini 2D permettono di evidenziare gli interi anelli di Debye e dalla loro analisi si rileva la presenza di anelli non continui, che evidenziano la presenza di orientazione preferenziale e/o elevata cristallinità di elevata dimensione (singoli spot singoli di dimensioni elevata intensità). Questo tipo di strumento permette l'ana-

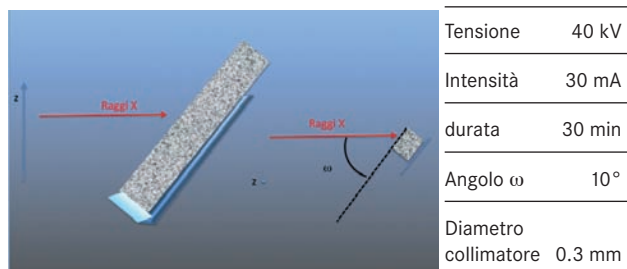


**Fig. 4 - Strumentazione utilizzata per le prove e montaggio della membrana tubolare.**

*Fig. 4 - XRD instrumentation with membrane position on respect X-Ray beam and detector.*

lisi di campioni a geometria complessa non planare, come nel caso delle membrane tubolari in esame.

Per effettuare la misura e garantire la ripetibilità dei risultati nel posizionamento dei campioni è stato disegnato e realizzato un apposito portacampioni (Fig. 4). La misura è stata effettuata in condizioni di riflessione, come illustrato in figura 5.



**Fig. 5 - Geometria dell'esperimento e condizioni operative.**

*Fig. 5 - Experimentale configuration and conditions*

## ANALISI DEI DATI DI DIFFRAZIONE

Le immagini sono state integrate, dopo aver sottratto un valore costante per ridurre il background (5 counts).

L'analisi dei microstrain nei diversi campioni è stata effettuata qualitativamente confrontando le immagini 2D e i relativi spettri integrati prima e dopo il trattamento di distensione. Dall'allargamento del picco a metà altezza si sono ottenute informazioni sui microstrain e sulla dimensione media dei cristalliti.

### Analisi quantitativa degli spettri XRD

Per l'analisi semiquantitativa dei microstrain è stato scelto di applicare il metodo di Williamson-Hall [5], che esprime l'allargamento del picco ( $\beta$ ), espresso in radianti, come somma di un termine  $\tan(\theta)$  per le microdeformazioni e di un termine  $1/\cos(\theta)$  per la misura delle dimensioni medie dei cristalliti, come mostrato in equazione 1.

$$\beta = 4\varepsilon \tan(\theta) + \lambda_{Cu} / (t \cos(\theta)) \quad \text{Equazione 1}$$

dove:  $\varepsilon = (\Delta d/d)$  è il microstrain;  $\lambda_{Cu}$  è la lunghezza d'onda del fascio di raggi X del Cu;  $t$  la dimensione del cristallita;  $\theta$  la posizione del picco.

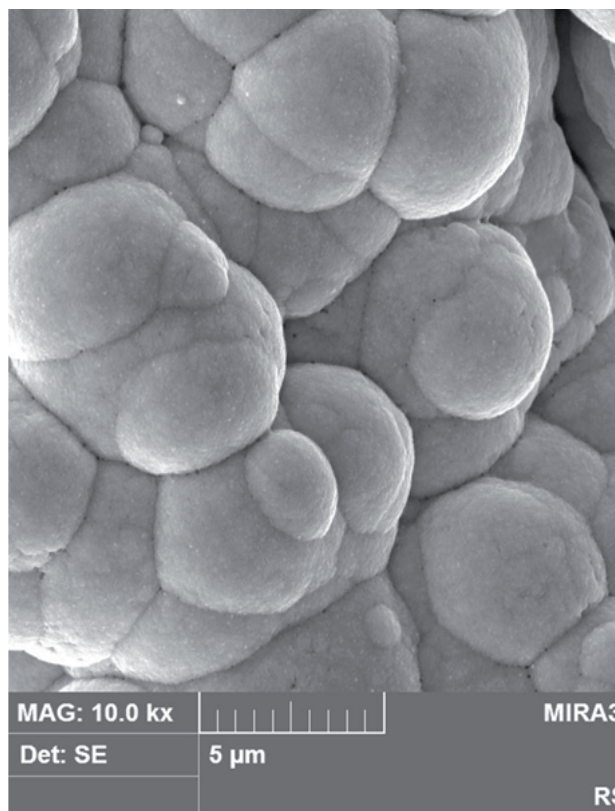
L'equazione può essere riscritta così:

$$\beta \cos(\theta) = \lambda/t + 4\varepsilon \sin(\theta) \quad \text{Equazione 2}$$

con  $\varepsilon = \sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$

dove  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  è la micro deformazione quadratica media.

Riportando su un grafico i valori di " $\beta \cos \theta$ " in ordinata e " $4 \sin \theta$ " in ascissa, ed eseguendo un'interpolazione lineare, si può ricavare l'equazione di una retta con coefficiente angolare pari al valore di microstrain ( $\varepsilon \approx \Delta d/d$ ) e con intercetta ( $\lambda/t$ ) inversamente proporzionale alla dimensione dei cristalliti ( $t$ ).



**Fig. 6 - Immagine SEM del palladio ottenuto con deposizione electroless.**

*Fig. 6 - ( SEM image-secondary electrons)*

## DETTAGLI SPERIMENTALI

### Materiali

Le membrane in studio vengono ottenute mediante deposizione del Pd da soluzione in condizioni electroless, su supporti tubolari di diametro 10mm di acciaio inossidabile macroporoso. Sono stati utilizzati substrati con porosità  $0.1 \mu\text{m}$  e rugosità di due tipi:  $R_a = 3.6 \mu\text{m}$  (detti rugosi) e  $R_a = 0.6 \mu\text{m}$  (detti lisci).

Prima della deposizione il supporto viene ossidato in aria in modo da creare una barriera ossidativa in grado di ostacolare la diffusione del Fe nel Pd, assolutamente indesiderata perché riduce la permeabilità del Pd all'idrogeno. Un esempio della morfologia del rivestimento funzionale di Pd ottenuto con la tecnica electroless è mostrato in figura 6. La microstruttura del Pd è di tipo frattale e cresce, con il metodo electroless, ricca di microstrain. Quando la membrana viene portata alla temperatura di esercizio, si modifica la sua microstruttura, e ciò può causare la formazione di difetti, con riduzione della selettività e di conseguenza della permeabilità della membrana rispetto al valore misurato inizialmente a temperatura ambiente. Per chiarire questo fenomeno, e possibilmente individuare trattamenti che permettano di non avere difetti nello strato di Palladio, sono stati effettuati diversi trattamenti di distensione su membrane sia con spessore elevato che sottile di Pd.

L'ottimizzazione del trattamento termico verrà approfondita in altra sede; in questa memoria si riportano due esempi per mostrare le potenzialità del metodo utilizzato. Dopo le prove di permeazione effettuate a freddo nel laboratorio RSE durante la preparazione, le membrane sono state provate in un impianto di prova che simula le condizioni di alcuni tipici processi applicativi. In tabella 1 sono riportate le caratteristiche del substrato, gli spessori dei film, le ore di permanenza in temperatura e quelle di funzionamento (permeazione dell' $H_2$ ) e i microstrain calcolati con il metodo descritto sopra.

	Spessore ( $\mu\text{m}$ )	Ore $300 < T < 400$	Ore in $H_2$	Microstrain * 10
C2 TT rugosa	40	0	0	30
V4 TT lisciata	26	0	0	16
C3 rugosa	29	3008	2336	37
V3 lisciata	28.5	520	360	22
V2 lisciata	20	6686	2412	17

**Tab. 1 - Caratteristiche delle membrane esaminate.**

Table 1 - Properties of the membranes.

## RISULTATI

### Morfologia e microstrain delle membrane tal quali e dopo distensione in forno con elio

A titolo di esempio, si riportano in figura 7-a misure effettuate su una membrana spessa cresciuta su substrato rugoso prima e dopo distensione (C2 e C2TT). Si nota un parziale rilascio dei microstrain dall'analisi qualitativa del restringimento dei picchi nello spettro integrato del campione dopo trattamento termico, come confermato dalle elaborazioni semiquantitative.

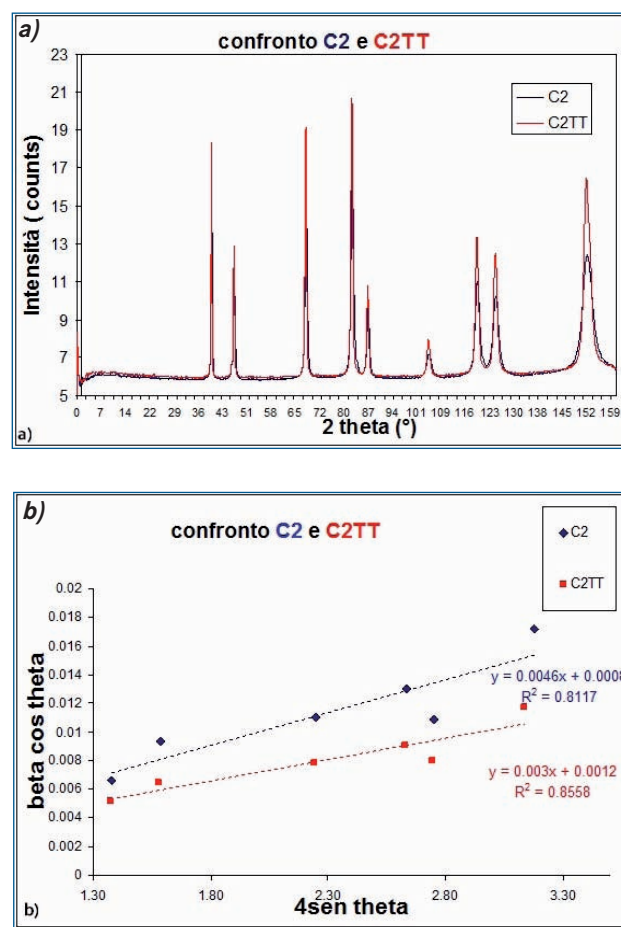
Come si osserva in figura 7-b, il coefficiente angolare della retta relativa al campione dopo distensione diminuisce.

Analogamente in figura 8 sono mostrati i risultati ottenuti su una membrana più sottile cresciuta su substrato lisciato, denominata V4 allo stato tal quale e V4TT dopo trattamento di distensione.

Analogamente in figura 8 sono mostrati i risultati ottenuti su una membrana più sottile cresciuta su substrato lisciato, denominata V4 allo stato tal quale e V4TT dopo trattamento di distensione.

Dal confronto qualitativo degli spettri integrati si osserva che i riflessi di diffrazione hanno maggiore intensità e sono più stretti nel caso del campione V4TT. La diminuzione del coefficiente angolare delle rette interpolatrici dopo trattamento termico indica che i microstrain sono diminuiti. Si nota che la diminuzione è maggiore in questo caso che nel caso precedente, probabilmente a causa dello spessore minore di Pd.

In particolare, negli anelli di Debye della V4TT mostrati in Fig. 9 si nota la presenza di spot che indicano che c'è stata una ricristallizzazione.



**Fig. 7 - Confronto tra risultati della diffrazione sulla membrana C2 allo stato tal quale e dopo distensione: a) lo spettro integrato e b) l'applicazione del metodo di Williamson - Hall.**

Fig. 7 - Comparison between X-ray diffraction results on as deposited and stress relieved C2 membrane (rough substrate): a) integrated spectrum; b) data interpolation with Williamson-Hall method.

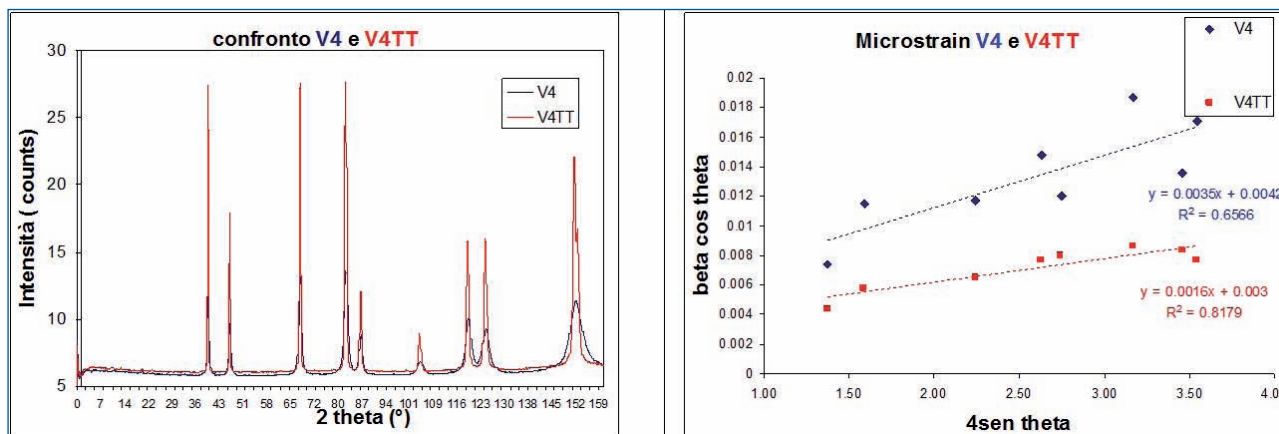
In entrambi i casi le osservazioni al SEM non hanno evidenziato cambiamenti sostanziali della morfologia superficiale dovuta al trattamento di distensione.

### Morfologia e microstrain delle membrane esercite

Per comprendere meglio i meccanismi di degrado che avvengono durante l'esercizio nelle membrane di Palladio, sia a seguito del passaggio dell'idrogeno nella struttura, sia per la prolungata permanenza ad alta temperatura, sono state effettuate misure di microdiffrazione X anche su alcune membrane esercite denominate V2 e V3 e C3A (vedi Tab. 1).

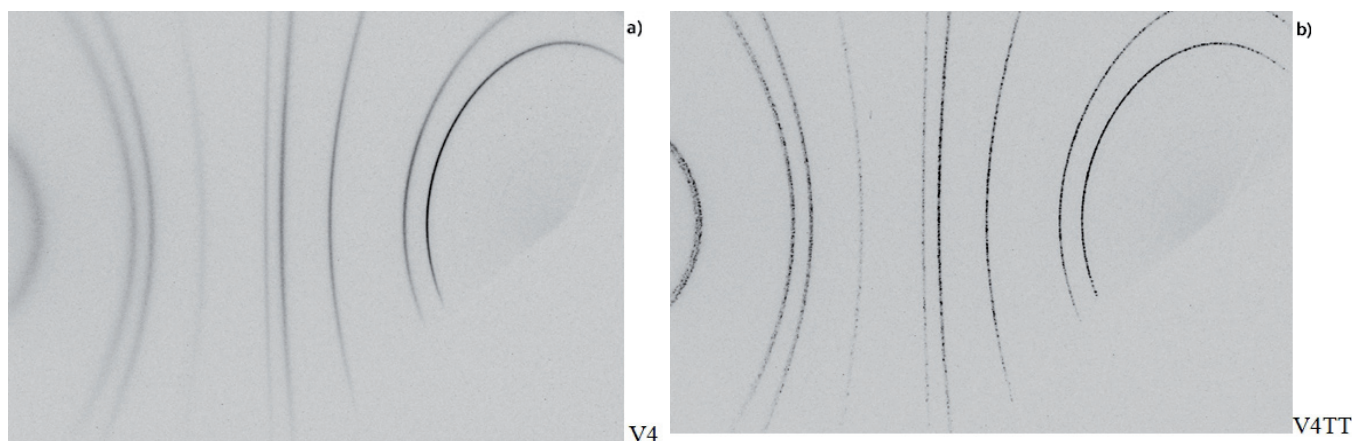
In figura 10 vengono riportate le immagini 2D ottenute e i relativi particolari.

I risultati ottenuti dall'analisi quantitativa sono sintetizzati in tabella 1, nella quale viene presentato anche il confronto con quanto ottenuto su un campione di membrana analoga con substrato lisciato, distesa in forno, mai stata



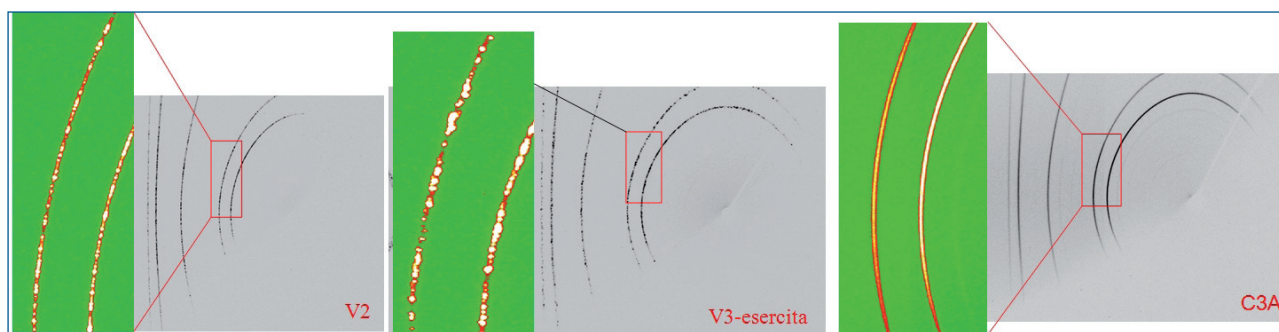
**Fig. 8 - Confronto tra risultati della diffrazione sulla membrana V4 allo stato tal quale e dopo distensione.**

*Fig. 8 - Debye rings of V4 membrane: a) as deposited; b) after stress relief (V4TT).*



**Fig. 9 - Immagini bidimensionale della membrana V4: a) prima del trattamento termico e b) dopo il trattamento termico (V4TT)**

*Fig. 9 - Bidimensional image of the V4 membrane: a) before heat treatment and b) after heat treatment (V4TT)*



**Fig. 10 - Immagini 2D delle tre membrane esercitate analizzate: V2, V3, C3A.**

*Fig. 10 - Debye rings recorded on the three membranes V2, V3, C3A after permeation tests.*

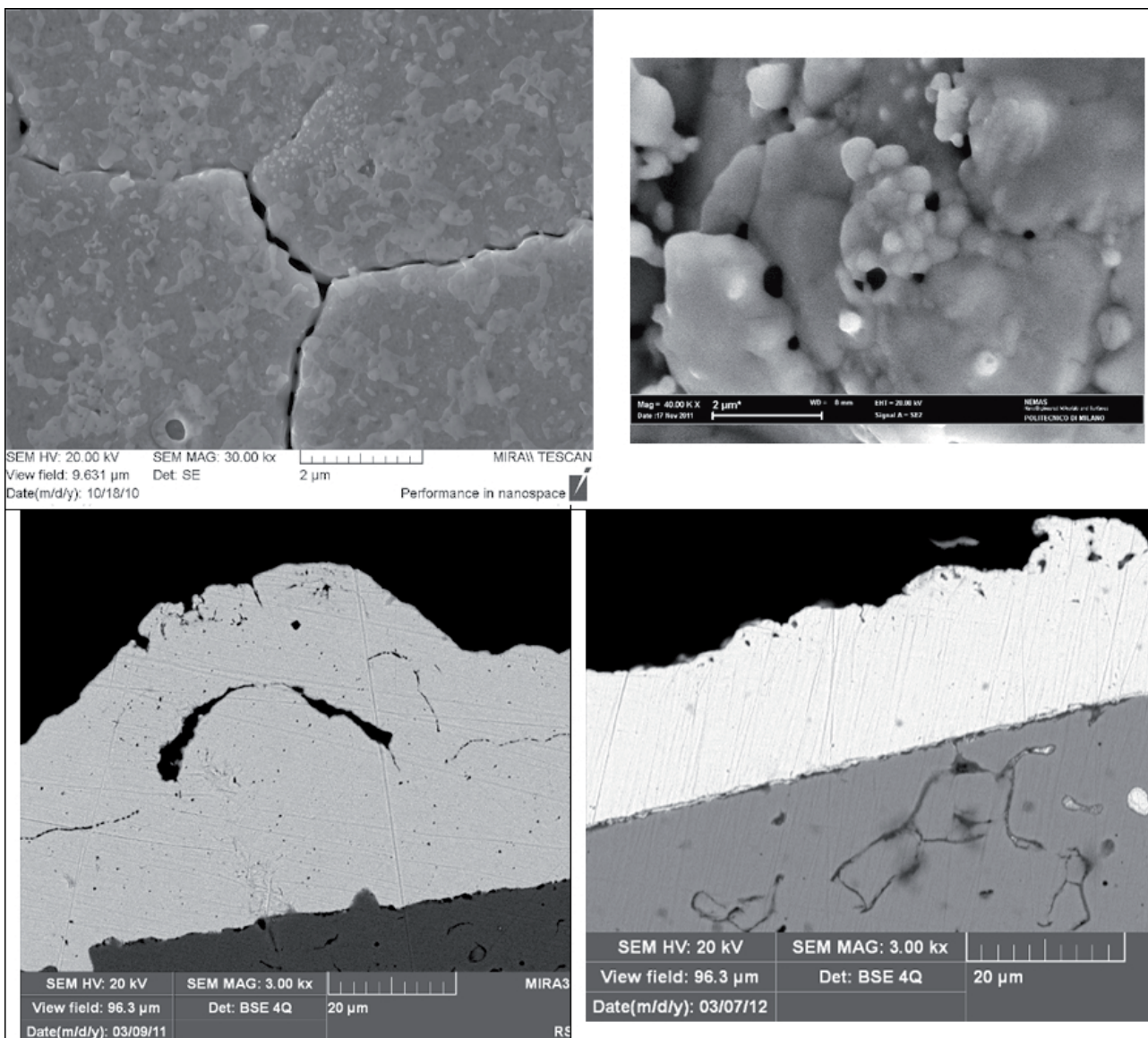
montata in impianto, denominata V4TT.

Si può osservare la presenza di spot sulle membrane V2 e V3, dovuta a fenomeni di ricristallizzazione, più marcata nel campione V2 rispetto al campione V3 come indicato dalla dimensione inferiore degli spot.

Il livello di microstrain del campione V3 è simile a quello valutato per il campione V4TT, che ha subito un trattamento

di distensione prolungato. E' evidente una parziale ricristallizzazione. Il campione V2 ha una microstruttura completamente rilassata e la ricristallizzazione è più pronunciata.

La morfologia superficiale osservata al SEM ad ingrandimento elevato è mostrata in figura 11 (immagini a sinistra) per il campione V3 (le strutture "a cavolfiore" sono fortemente collassate e si notano zone con grani grossolani)



**Fig. 11 - Morfologia delle due membrane esercite: a) V3 e b) V2**  
 Fig. 11 - Morphology of the membranes after permeation tests: a) V3; b) V2.

e in figura 11 (immagini a destra) per il campione V2 (le strutture “a cavolfiore” sono ancora presenti ma i bordi sono spigolosi e ci sono placchette).

Dagli spettri integrati mostrati in figura 12 si ha la conferma qualitativa della ricristallizzazione nel campione V2 (i riflessi hanno intensità più elevata e sono più stretti). Lo spostamento dei picchi nel campione V2 può essere stato causato dalla contaminazione dello strato di palladio, che è stata identificata dall’analisi Auger. Tale analisi infatti ha evidenziato la presenza di Carbonio, probabilmente dovuta a residui della reazione avvenuta durante l’esercizio nell’impianto pilota.

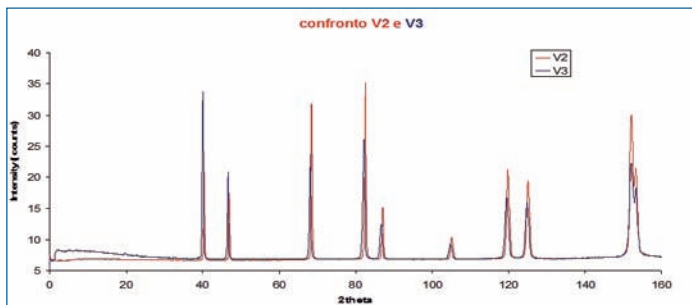
Come si osserva nella figura 13, la membrana C3, spessa con substrato rugoso, mantiene microstrain più elevati nonostante l’esercizio e, anche dal punto di vista microstrutturale, conserva la morfologia iniziale a cavolfiori. Le membrane sottili su substrato liscio presentano, dopo

permanenza in temperatura, valori di microstrain molto inferiori e simili tra loro.

**CONCLUSIONI**

La geometria non planare dei campioni ha reso necessario l’uso di un diffrattometro con rivelatore bidimensionale per l’analisi XRD dello strato di Pd. L’analisi degli spettri integrati ha consentito di valutare i microstrain e le dimensioni dei cristalliti, con il metodo di Williamson-Hall. I risultati ottenuti danno alcune importanti indicazioni preliminari:

- nel caso delle membrane depositate su substrato rugoso con spessori più elevati la permanenza in temperatura provoca una lieve diminuzione dei microstrain, inferiore a quanto osservato su membrane con spessore sottile



**Fig. 12 - Confronto tra spettro di diffrazione integrato delle membrane V2 e V3.**

*Fig. 12 - Comparison between integrated spectra of V2 and V3 membranes after permeation tests.*

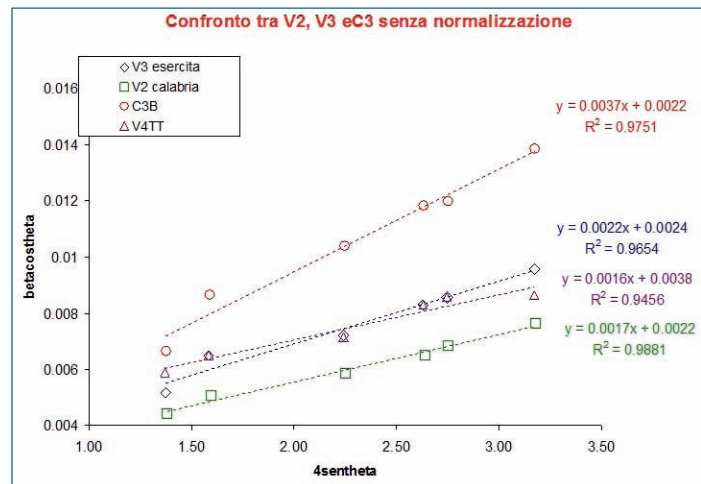
depositato su substrato liscio. Anche la struttura “a cavolfiori” della C3 risulta solo lievemente collassata dopo l’esercizio. Ciò è in accordo con l’osservazione che spessori elevati dello strato di Pd rendono più difficile la riorganizzazione del materiale [4].

– nel caso delle membrane con substrato liscio e più sottili, V4TT già il trattamento termico di distensione permette di ottenere una struttura rilassata e una significativa ricristallizzazione. Questo risultato concorda con quanto già riportato [4] riguardo alla instabilità termodinamica della complessa struttura frattale dei depositi di Pd. Tale struttura ad alta temperatura tende ad evolvere e a stabilizzarsi verso una configurazione a minore energia libera, mediante riduzione dei microstrain e crescita dei cristalliti; il processo viene accelerato dal passaggio dell’idrogeno, come evidenziato da studi sull’effetto dei trattamenti termici in ambiente privo o ricco di questa specie [6].

– Da questo lavoro risulta chiara l’importanza delle analisi della microstruttura delle membrane di palladio per chiarire l’influenza di esposizioni prolungate in idrogeno sulla variazione delle prestazioni a lungo termine della membrana. Infatti l’ingrossamento dei cristalli e la conseguente diminuzione della densità volumetrica dei bordi possono causare una variazione del meccanismo di diffusione dell’idrogeno da interstiziale a bordo grano fatto che può contribuire alla riduzione della permeazione dell’idrogeno osservata durante l’esercizio, insieme alle contaminazioni superficiali.

## RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato finanziato dal Fondo di Ricerca per il Sistema Elettrico nell’ambito dell’Accordo di Programma tra RSE S.p.A. ed il Ministero dello Sviluppo Economico – D.G. Nucleare, Energie rinnovabili ed efficienza energetica – stipulato in data 29 luglio 2009 in ottemperanza del DM, 19 marzo 2009.



**Fig. 13 - Membrane esercite V3 e V2 con substrato liscio confrontate con la V4TT distesa in forno e con la membrana esercita C3 spessa con substrato rugoso.**

*Fig. 13 - X-ray results of membranes after permeation tests (V3 and V2 with smooth substrate; C3A with rough substrate) and after stress relief (V4TT with smooth substrate).*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Pinacci, M. Broglia, C. Valli, G. Capannelli, A. Comite, “Evaluation of the water gas shift reaction in a palladium membrane reactor” *Catalysis Today*, 156, (3-4) (2010) 165-172
- [2] M. Broglia, P. Pinacci, M. Radaelli, A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, G. Vanacore, M. Zani., “Synthesis and characterization of Pd membranes on alumina-modified porous stainless steel supports” *Desalination* 245 (2009) 508-515
- [3] S. Yun, S. T. Oyama “Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review” *Journal of Membrane Science*, 375 (2011) 28-45
- [4] F. Guazzone, E. A. Payzant, S. A. Speakman, Y. H. Ma “Microstrain and stresses analysis in electroless deposited thin Pd films” - *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8145-8153
- [5] GK, Williamson, WH Hall. *Acta Metall* 1 (1954) 22-31
- [6] W.M. Tucho, H.J. Venvik, J.C. Walmsley, M. Stange, A. Ramachandran, R.H. Mathiesen, A. Borg, R. Bredesen, R. Holmestad “ Microstructural studies of self- supported (1,5-10micron) Pd/23 wt%Ag hydrogen separation membranes subjected to different heat treatments”- *J.Mater Sci* (2009) 44 4429-4442.

## Microstructure and microstrain evolution of pd membranes for hydrogen separation

**Keywords:** Coatings - Heat treatments - Hydrogen - Energy

One of the methods currently being studied for the production of clean energy is the oxidation of hydrogen with air. This reaction produces large amounts of energy and produces H<sub>2</sub>O.

For this reason, the H<sub>2</sub> is considered an energy carrier not an energy source.

H<sub>2</sub> is today mainly produced at low cost by methane steam reforming and from the process of water gas shift.

In RSE in recent years have been developed tubular composite membranes with functional layer of palladium having thickness of 10-20 μm, capable of operating up to 400 °C, usable for the production of H<sub>2</sub> and for separation of CO<sub>2</sub> in Water Gas Shift (WGS) processes of the synthesis and reforming gas of ethanol, in the configuration of membrane reactor [1,2]

In this paper, after a brief description of tubular membranes with functional coating of Pd for hydrogen separation, are shown the results of the characterization of the functional layer of Pd carried on by X-ray microdiffraction using with two-dimensional detector, by electron microscopy (SEM + EGF-EDS) and by Auger spectroscopy.

With X-ray diffraction was evaluated the extent of microstrain before and after distension treatment and on used membranes.

Auger spectroscopy has allowed to reveal the nature of the contamination that has probably caused, in some cases, a significant performance degradation of the membranes.

At the end of the tests in the pilot plant the morphology of the Palladium's membranes significantly changes both on the surface and in the inner section.

XRD measurements with two-dimensional detector allowed to study the evolution of the microstructure of the tubular membranes due to heat treatment at 400 °C, especially in the phases in which the permeation of hydrogen occurs. Tests were carried out in the absence of contaminating species and in the presence of sulfur.