

# GÁZOK TRANSPORTJA MEMBRÁNOKON KERESZTÜL

## – permeabilitás, diffúziós állandó és oldhatóság mérése

Sebők Béla, Kiss Gábor

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Atomfizika Tanszék

Membránokkal számos területen találkozunk, az élet kialakulásában és fennmaradásában is jelentős szerepet kaptak a biológiai membránok transzporttulajdonságai. E membránok vizsgálata az orvostudomány és a biológia számára kiemelt jelentőséggel bír. Mérnöki anyagaink transzporttulajdonságai is fontosak, hiszen például a diffúziós állandó értéke számos mérnöki folyamat szempontjából kiemelt jelentőségű (például acélok nemegyensúlyi fázisátalakulásai, a félvezetők adalékolása, gázok szétválasztása és tisztítása). Meglepő módon – még viszonylag egyszerű rendszerek esetében is – hiányosak vagy nem megbízhatóak az irodalomban található diffúziós adatok. Érdemes megjegyezni azt, hogy a membránok (főleg fémek) viselkedését nagyban befolyásolhatják a felület tulajdonságai, illetve a felületi szennyezők jelenléte (például oxidrétegek). Permeációs mérések elősegíthetik a felületi szennyezők hatásának, illetve hatásmechanizmusának megismerését.

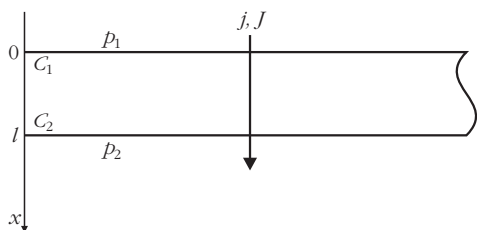
E gondolatokat szem előtt tartva kívánjuk bemutatni a nem biológiai membránok gázpermeációs tulajdonságait leíró egyenleteket, illetve egy a hőmérsékletfüggő transzportparaméterek (diffúziós állandó, permeabilitás, oldhatóság) mérésére alkalmas berendezést.

A továbbiakban a könnyebb érthetőség érdekében mindenhol feltüntetjük az egyenletekben szereplő mennyiségek mértékegységeit. A műszaki és tudományos életben a későbbiekben szereplő mennyiségek esetében számos mértékegységet használnak. Mi – kevés kivételtől eltekintve – az SI rendszer mértékegységeit tüntettük fel.

### Gázok permeációja membránokon keresztül

Nem porózus membránokon keresztül lezajló permeáció diffúzióval történik, így a permeáció sebességét elsősorban a diffúzió sebessége határozza meg (ha az egyéb reakciók kellően gyorsak). Egy – a felületének nagyságához képest – vékony membrán esetében a Fick-egyenletek bizonyos egyszerűsítő felte-

1. ábra. A membránon keresztül történő permeáció leírására használt jelölések.



vésekkel megoldhatóak [1]. A membránon keresztül történő permeáció leírására szolgáló jelöléseket szemlélteti az 1. ábra.

A felület méretéhez képest vékony síklapként elképzelt  $l$  [m] vastagságú membrán helyezkedjen el  $x = 0$  és  $x = l$  között. A permeálódó anyag felületi koncentrációja legyen állandó  $C_1$ , illetve  $C_2$  [mol·m<sup>-3</sup>] a membrán két oldalán. Ekkor állandósult állapotban (a membrán bármely pontjában a koncentráció időben állandó), ha a  $D$  [m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>] diffúziós együttható állandó, akkor a  $C(x)$  koncentráció a membránban az alábbi összefüggés segítségével határozható meg:

$$\frac{C(x) - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{x}{l}. \quad (1)$$

Érdemes megjegyezni, hogy (1) alapján a koncentráció lineárisan változik a membránban  $x = 0$  és  $x = l$  között. A membránon átáramló  $j$  [mol·s<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>] anyagáram-sűrűség:

$$j = D \frac{C_1 - C_2}{l}. \quad (2)$$

Ha az oldott koncentrációk és az anyagáram-sűrűség ismert, akkor (2)-ből a diffúziós állandó számolható. Ez a gyakorlatban nehézségekbe ütközik, hiszen (gázok permeációja esetén) általában csak a membrán magas és alacsony nyomású oldalán uralkodó gáznyomásokat tudjuk mérni, viszont az oldott koncentrációkat nem ismerjük.

E ponton különbséget kell tennünk a fémekből és a polimerekből készült membránok között.

### Anyagtranszport polimermembránok esetén

Polimerekben a kis molekulásugarú gázok (például H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) molekuláris formában a fémeknél általában nagyságrendekkel nagyobb mértékben oldódnak, és nagyságrendekkel gyorsabban mozognak. Nem csak a molekuláris gázokra, hanem az atomos (például He, Ar) gázokra is jó közelítéssel igaz, hogy a polimert körülvevő gáztérrel egyensúlyban lévő anyagban a  $C$  [mol·m<sup>-3</sup>] oldott koncentráció a gáztér  $p$  [Pa] (parciális) nyomásával egyenesen arányos, ahol az arányossági tényező az  $S$  [mol·m<sup>-3</sup>·Pa<sup>-1</sup>] oldhatóság:

$$C = S p. \quad (3a)$$

Ezt az összefüggést Henry-törvénynek nevezik és segítségével polimermembránok esetében (2) a következő formában írható fel:

$$j = DS \frac{p_1 - p_2}{l} = P \frac{p_1 - p_2}{l}, \quad (4a)$$

ahol  $P$  [mol · Pa<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup> · m<sup>-1</sup>] a permeabilitás.

Polimerek esetén a felületen lejátszódó folyamatok (adszorpció, abszorpció a nagy nyomású oldalon és a deszorpció az alacsony nyomású oldalon) általában jelentősen gyorsabbak, mint a diffúzió. Így a permeáció sebességét valóban a diffúzió szabja meg, és permeációs mérésekkel a transzportparaméterek viszonylag egyszerűen meghatározhatók.

Anyagtranszport fémmembránok esetében

Fémek esetében a transzportfolyamatok több szempontból is bonyolultabbak. Először is korlátozott azon elemek száma, amelyek a gáztérből mérhető koncentrációban képesek oldódni bennük. Továbbá az oldott kis molekula- vagy atomsugarú elemek a fémrács intersticiális helyeit atomos formában foglalják el. Ez azt jelenti, hogy a gáztérben molekuláris formában jelenlévő gázok molekuláinak disszociálnia kell a felületen.

A tudományos életben kiemelt jelentősége van a hidrogén transzporttulajdonságainak. Ennek oka többek között az, hogy az oldott hidrogén a fémek ridegedéséhez, töréséhez vezethet, illetve bizonyos fémek és ötvözetek felhasználhatók hidrogén nagy térfogati sűrűségű, reverzibilis tárolására [2]. Ezek, illetve a polimerektől való eltérések demonstrálása érdekében mi is egy kétatomos molekulájú gáz (H<sub>2</sub>) példáján keresztül mutatjuk be a fémek viselkedését. Érdekes megjegyezni, hogy a hidrogén oldhatósága fémekben általában nagyságrendekkel nagyobb, mint bármely más gázé (beleértve a He-t is).

Kétatomos gáz oldódása esetén (3a) alakja módosul. Ennek oka az, hogy a gáztérben molekuláris formában jelenlévő gáz parciális nyomása és a fémbe atomos formában oldott anyag koncentrációjának egyensúlyát leíró – a kémiai potenciálok egyenlőségét tartalmazó – egyenletbe a két atomra történő disszociáció miatt egy kettes faktor kerül [2]. Ennek következményeként az oldott koncentráció a gáztérbeli parciális nyomás négyzetgyökével lesz egyenesen arányos, ahol az arányossági tényezőt szintén oldhatóságnak –  $S'$  [mol · m<sup>-3</sup> · Pa<sup>-1</sup>] – nevezzük:

$$C = S' \sqrt{p}. \quad (3b)$$

Ez az összefüggés a Sieverts-törvény, amely hidrogén esetében nem túl nagy oldott koncentrációk (hidridképződés még nem indul meg) esetén jó közelítéssel teljesül. A (3b) összefüggés segítségével (2) a következő alakba írható:

$$j = DS' \frac{\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}}{l} = P' \frac{\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}}{l}, \quad (4b)$$

ahol  $P'$  [mol · Pa<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup> · m<sup>-1</sup>] a permeabilitás.

Fémek esetében a permeációs mérések kiértékelését nehezíti, hogy az oldódás rendkívül összetett fo-

lyamat. Például hidrogén esetében a permeáció elemi részfolyamatai a következők [3]:

- hidrogénmolekulák gáztérbeli transzportja a felület közelében;
- hidrogénmolekulák megtapadása (adszorpciója) a felületen;
- hidrogénmolekulák disszociációja a felületen;
- hidrogénatomok oldódása (abszorpciója);
- hidrogénatomok rácsközi (intersticiális) helyeken történő diffúziója a fémbe;
- hidrogénatomok rekombinációja az alacsony nyomású oldalon lévő felületen;
- hidrogén molekulák deszorpciója;
- hidrogén molekulák gáztérbeli transzportja.

E (sorba kapcsolt) folyamatok közül bármelyik lehet a sebességet meghatározó lépés. Ezért a kísérletek során rendkívüli figyelmet kell fordítani arra, hogy pontosan melyik folyamat határozza meg a permeáció kinetikáját, hiszen ha például a felületi disszociáció erősen gátolt (általában felületi szennyezők által), akkor a permeációs mérések során a valós transzportparaméterekről nagyon nehéz információt kapni. A sebességet meghatározó elemi folyamat megállapítása sok esetben nem egyszerű és itt terjedelmi okok miatt nem is térünk ki rá. A továbbiakban azt feltételezzük, hogy a polimerekhez hasonlóan a fémből készült membránoknál is a diffúzió határozza meg a permeáció sebességét.

## Transzportparaméterek hőmérsékletfüggése

A diffúziós állandó hőmérsékletfüggését az Arrhenius-összefüggés adja meg, amelyet a következő alakban írhatunk fel:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (5)$$

ahol  $D_0$  [m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>] a hőmérséklet-függetlennek tekinthető preexponenciális vagy frekvenciafaktor (hőmérséklettől lineárisan függ, de ez az exponenciális tag mellett első közelítésben elhanyagolható),  $E_a$  [eV] a diffúzió aktiválási energiája,  $k_B = 8,617 \cdot 10^{-5}$  eV · K<sup>-1</sup> a Boltzmann-állandó és  $T$  [K] az abszolút hőmérséklet.

Az oldhatóság hőmérsékletfüggését a van't Hoff-összefüggés adja meg:

$$S = S_0 e^{-\frac{\Delta H_S}{k_B T}}, \quad (6)$$

ahol  $S_0$  [mol · m<sup>-3</sup> · Pa] a hőmérséklettől függetlennek tekinthető konstans és  $\Delta H_S$  [eV] az oldáshő. A  $P$  permeabilitás felírható a  $D$  diffúziós állandó és az  $S$  oldhatóság szorzataként – (4a) és (4b) egyenletek –, ezért a permeabilitás hőmérsékletfüggése is az előzőekhez hasonló alakban írható fel:

$$P = P_0 e^{-\frac{E_p}{k_B T}}, \quad (7)$$

ahol  $P_0$  [mol·Pa<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>] hőmérséklet-függetlennek tekinthető konstans és  $E_p$  [eV] a permeáció aktiválási energiája, ami felírható a diffúzió aktiválási energiája és az oldáshő – (4a) és (4b) egyenletek – összegeként:

$$E_p = E_a + \Delta H_s. \quad (8)$$

## Transzportparaméterek mérése

A transzportparaméterek meghatározása egyszerűsödik, ha olyan mérési elrendezést választunk, amelyben a membrán kezdetben nem tartalmaz oldott anyagot, azaz  $C(0) = C_0 = 0$  és a membrán kilépő oldalán a koncentrációt gyakorlatilag 0 értéken tartjuk:  $C_2(t) = 0$ . Ekkor a koncentrációviszonyokat és a transzportfolyamatot állandósult állapotban leíró (1), (2), (4a) és (4b) egyenletek egyszerűbb alakra hozhatók:

$$C(x) = C_1 - x \frac{C_1}{l}, \quad (9)$$

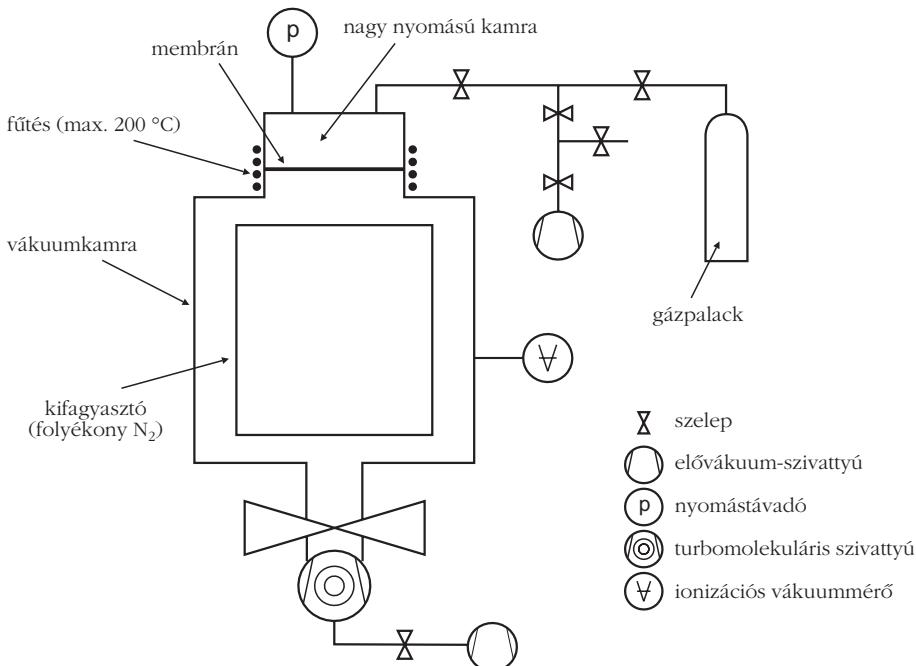
$$j = D \frac{C_1}{l}, \quad (10)$$

$$j = P \frac{p_1}{l}, \quad (11a)$$

$$j = P' \sqrt{\frac{p_1}{l}}. \quad (11b)$$

Amennyiben ezeket a feltételeket a kísérleti elrendezés teljesíti, akkor állandósult állapotban ( $t \rightarrow \infty$ ) az

2. ábra. A szerzők által tervezett, permeációs mérések elvégzésére alkalmas berendezés sematikus rajza.



átáramlott  $Q$  [mol] anyagmennyiséget az idő függvényében a következő egyenlet írja le [1]:

$$Q(t) = \frac{DC_1}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right). \quad (12)$$

E függvény időtengellyel vett  $\tau$  metszéspontját időkézésnek (time-lag) szokás nevezni és a segítségével a diffúziós állandó számolható:

$$\tau = \frac{l^2}{6D} \rightarrow D = \frac{l^2}{6\tau}. \quad (13)$$

Érdeemes megjegyezni, hogy a (12) egyenletben szereplő egyenes meredeksége a membránon átáramló  $J$  [mol·s<sup>-1</sup>] teljes anyagáram, ami homogén membránt feltételezve és a szélek hatását elhanyagolva felírható a  $j$  anyagáram-sűrűség és a membrán  $A$  [m<sup>2</sup>] felületének a szorzataként:

$$J = jA. \quad (14)$$

Az átáramlott anyagmennyiség-idő függvény méréssel, valamint a membrán nagy nyomású oldalán lévő nyomásérték segítségével mind a  $D$  diffúziós állandó (12, 13), mind a  $P$  permeabilitás (11a, 11b) meghatározhatók. E paraméterek hányadosaként pedig az  $S$  oldhatóság számolható (4a és 4b).

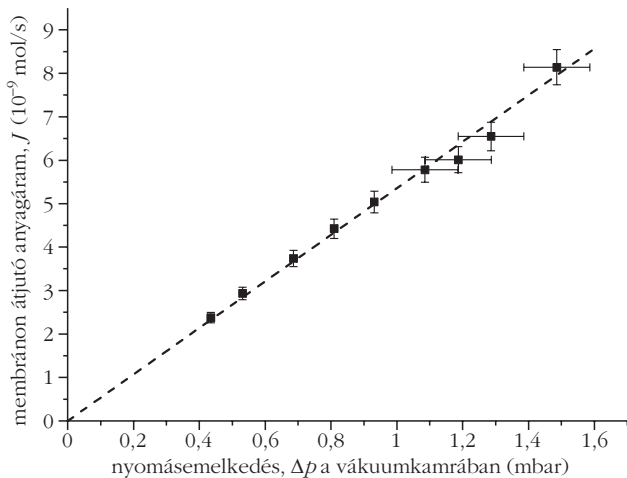
## Kísérleti berendezés

A korábban részletezett peremfeltételek között történő permeációs mérésekhez számos mérési elrendezést használnak. A továbbiakban a szerzők által megépített berendezést mutatjuk be [4], amelynek tervezése során a nagy érzékenység elérése volt a legfontosabb szempont. A készülék sematikus felépítését a 2. ábra mutatja.

Az elrendezés alapvetően két részre bontható: egy nagy nyomású oldalra és egy nagyvákuumoldalra, amelyeket a vizsgálni kívánt, fűthető membrán választ el egymástól.

A nagy nyomású oldal egy kis térfogatú, gáztömör kamrából, illetve az ezt tetszőleges gázzal való feltöltésre és evakuálásra szolgáló szeleprendszerből, valamint egy membránszivattyúból áll. A kamra nyomása ipari nyomástávadó segítségével mérhető.

A nagyvákuumoldal vákuumkamrából (hättérnyomás  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar), izzókatódos vákuummérőből és turbó-



3. ábra. A membránon átjutó anyagáram és a vákuumkamrában mérhető nyomásemelkedés kapcsolata (125  $\mu\text{m}$  vastag PTFE membrán,  $\text{H}_2$  permeáció, szobahőmérséklet). A szaggatott vonal az origón átmenő, az adatpontokra illesztett egyenes, amelynek meredeksége megadja a (15)-ben szereplő  $k$  értékét.

molekuláris, valamint a hozzá tartozó rotációs elővákuum-szivattyúból áll [5].

Egy ilyen elrendezés esetén az elérni kívánt peremfeltételek könnyen teljesíthetők. Mivel a membrán kilépő oldalán minden pillanatban vákuum van ( $< 10^{-3}$  mbar), ezért a kilépő oldalon az oldott koncentráció jó közelítéssel  $C_2(t) \approx 0$ . A mérések előtt a membrán könnyedén „kiüríthető” ( $C_0 = 0$ ), ha a nagy nyomású oldal kamrájában a membránszivattyú segítségével vákuumot hozunk létre.

Az elrendezés kritikus pontja a membrán két kamra közé történő befogása, mivel a kamrák közti nyomáskülönbség átszakíthatja azt. Ennek elkerülésére speciális alátámasztást alakítottunk ki [4], amely megakadályozza a membrán átszakadását és biztosítja annak gáztömör befogását. Az elrendezés mind polimer-, mind fémmembránokhoz használható, és 10  $\mu\text{m}$ , valamint 125  $\mu\text{m}$  közötti vastagságú membránokkal teszteltük.

A mérések során azt használjuk ki, hogy a vákuumkamrában az állandósult háttérnyomás bármilyen újonnan a vákuumtérbe jutó anyagáram (például permeáció a membránon keresztül) hatására megemelkedik, és új egyensúlyi nyomás áll be. Mivel a turbómolekuláris szivattyú szívási sebessége széles nyomástartományban állandó [5], így feltételezhető, hogy a  $\Delta p$  [mbar] nyomásemelkedés mértéke a vákuumkamrában arányos lesz a bejutó anyagáram nagyságával:

$$J = k\Delta p, \quad (15)$$

ahol  $k$  [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mbar}^{-1}$ ] egy arányossági tényező.

Az anyagáram nagysága a nagy nyomású oldal ismert térfogatú, gáztömör kamrájában mérhető nyomáscsökkenésből az ideális gáztörvény segítségével számolható. A (15) összefüggést szemlélteti a 3. ábra, amely 125  $\mu\text{m}$  vastag poli(tetra-fluoroetilén) (PTFE) membránon keresztül szobahőmérsékleten

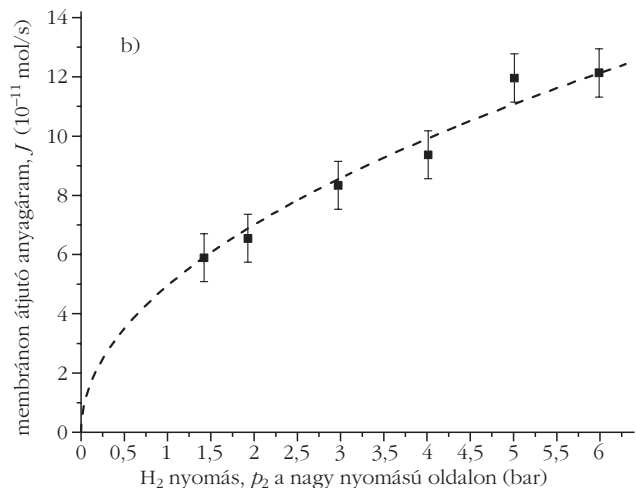
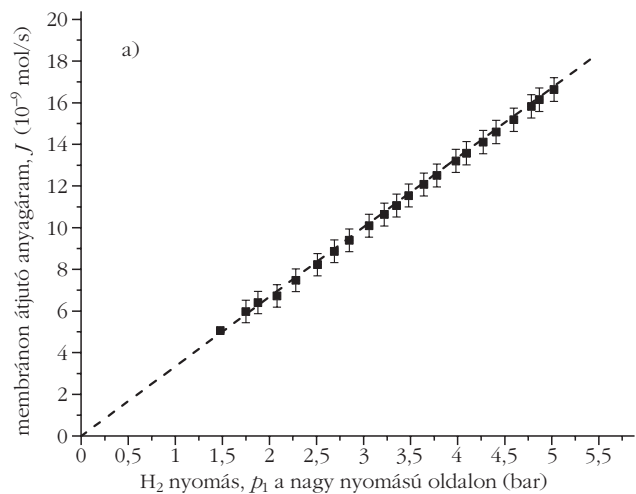
történő hidrogénpermeáció során kapott mérési adatok alapján készült.

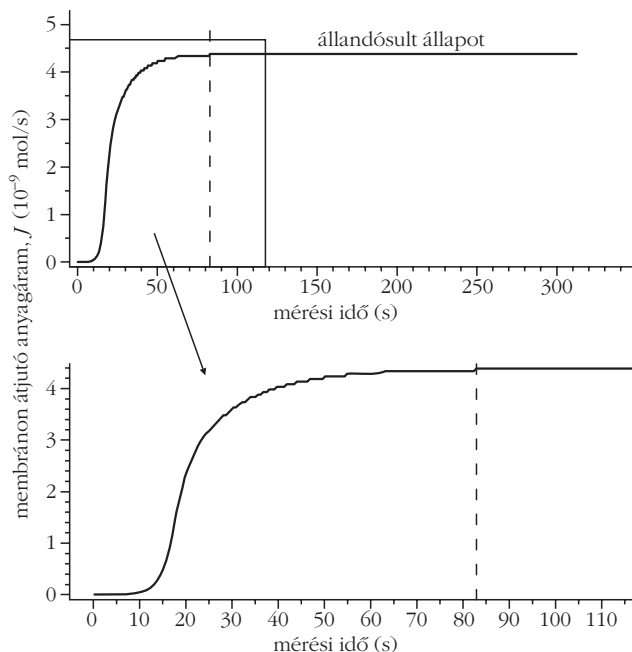
Az ábrán látható, az origón keresztül menő, a mért adatokra illesztett egyenes meredeksége adja meg a  $k$  kalibrációs tényező értékét, amelynek segítségével azonos gázzal és azonos hőmérsékleten végzett mérések esetében az anyagáram a vákuumkamra nyomásnövekedéséből egy szorzás segítségével számolható.

A (11a) és (11b) összefüggések és ezzel együtt a Henry- és Sieverts-törvény érvényessége többféle hidrogénnyomással (a nagy nyomású oldalon) végzett mérésekkel ellenőrizhető. Ezt mutatja a 4.a ábra 70  $\mu\text{m}$  vastag, alacsony sűrűségű polietilén (LDPE) polimermembrán esetén szobahőmérsékleten, valamint a 4.b ábra 125  $\mu\text{m}$  vastag Ni membrán esetében 125  $^\circ\text{C}$ -on.

Az ábrákon látható, hogy – a várakozásoknak megfelelően – az állandósult állapotban átáramló anyagmennyiség a nagy nyomású oldal nyomásának függvényében polimerek esetében (4.a ábra) jó közelítés-

4. ábra. A nagy nyomású oldalon lévő  $\text{H}_2$  nyomásának hatása a membránon átjutó anyagáramra állandósult állapotban (70  $\mu\text{m}$  vastag LDPE membrán, szobahőmérséklet felül, 125  $\mu\text{m}$  vastagságú Ni membrán, 125  $^\circ\text{C}$  alul). Ha a sebességét meghatározó folyamat a permeáció során a diffúzió, akkor a görbék a Henry- (polimer), illetve a Sieverts-törvénynek (fém) megfelelő alakot vesznek fel.





5. ábra. Permeációs anyagáram-idő függvény szobahőmérsékleten, 125  $\mu\text{m}$  vastag PTFE membrán és a nagy nyomású oldalon 3,5 bar nyomású  $\text{H}_2$  esetén.

sel egy origón áthaladó egyenes, fémek esetében (4. b ábra) pedig egy vízszintes szimmetriatengelyű fél parabola (négyzetgyökfüggvény), ha továbbra is azt feltételezzük, hogy a sebességet meghatározó folyamat az anyagok keresztül történő diffúzió.

Az 5. ábra 125  $\mu\text{m}$  vastag PTFE membránnal szobahőmérsékleten végzett hidrogénpermeációs mérés eredményét (permeációs anyagáram-idő) mutatja.

A kezdetben oldott hidrogént nem tartalmazó (mindkét oldalon vákuum) membrán nagy nyomású oldalára  $t = 0$  pillanatban 3,5 bar nyomású hidrogént engedünk. Megfigyelhető, hogy körülbelül 8 másodperces késéssel elindul az anyagáram növekedése, majd hozzávetőlegesen 80 másodperc után a vákuumkamrában beáll az állandósult állapot.

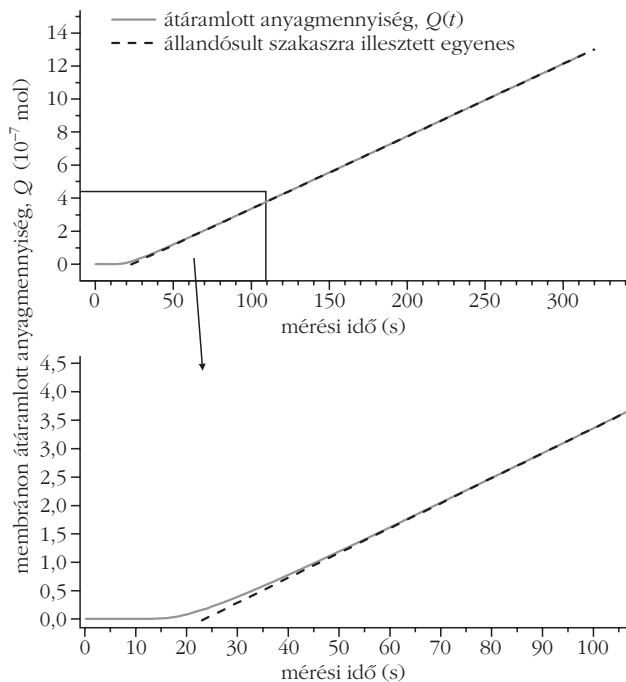
Amennyiben az anyagáramot az idő függvényében ismerjük, az átáramlott  $Q(t)$  teljes anyagmennyiség numerikus integrálással számolható:

$$Q(t) = \int_0^t J(t') dt'. \quad (16)$$

A kapott átáramlott anyagmennyiség-idő görbe állandósult állapothoz tartozó (lineáris) szakaszára illesztett egyenes és az időtengely metszéspontjának felhasználásával (13) alapján a diffúziós állandó számolható. Ez látható a 6. ábrán az 5. ábrán bemutatott mérési eredmények felhasználásával.

Mivel az állandósult állapothoz tartozó anyagáram közvetlenül mérhető, és a diffúziós állandó a fenti módon meghatározható, ezek hányadosaként az  $S$  oldhatóság is kiszámolható ugyanabból a permeációs mérésből.

A méréseket több különböző hőmérsékleten elvégezve a transzportparaméterek hőmérsékletfüggése is



6. ábra. A 125  $\mu\text{m}$  vastag PTFE membrán szobahőmérsékleten átáramlott anyagmennyiség-idő függvény 3,5 bar  $\text{H}_2$  nyomás esetén (az 5. ábrán látható mérési eredmények felhasználásával).

vizsgálható, amely a lejátszódó elemi folyamatokról hordozhat információt az aktiválási energiákon, illetve az oldáshőn keresztül.

## Összefoglalás

Az itt bemutatott összefüggések és néhány kísérleti tapasztalat rövid betekintést nyújt a membránok transzporttulajdonságainak vizsgálatába. E terület viszonylag régóta és rendkívül intenzíven kutatott, mégis sok esetben – még viszonylag egyszerű rendszerek esetében is – az adatok hiányosak.

A transzportparaméterek hőmérséklettől és egyéb körülményektől (például gáznyomás a kísérletek során) való függése információt hordozhat a permeáció során lejátszó elemi folyamatokról és e folyamatok bizonyos tulajdonságairól. Ez olyan jelenségek vizsgálatára ad lehetőséget, amelyekben e folyamatok szintén szerepet kapnak (például hidrogén oldódása fémekben).

## Irodalom

1. J. Crank: *Mathematics of diffusion*. (2nd edition), Clarendon Press, Oxford, 1975.
2. Giber J., Josepovits K., Gyulai J., Biró L. P.: *Diffúzió és ionimplantáció szilárdtestekben (A technológia alapjai I.)*. Műegyetemi Kiadó, Budapest, 1997.
3. Garaguly J.: *Hidrogén abszorpció-deszorpció vizsgálata amorf ötvözetekben, in-situ ellenállásmérésekkel*. (doktori értekezés), Budapest, 1998, <http://mek.niif.hu/00500/00566/html>
4. B. Sebők, G. Kiss, G. Dobos, F. Réti, T. Majoros, O. H. Krafcsik: Novel instrument and method for the investigation of small permeation fluxes of gases through different membranes. *Measurement* 46/9 (2013) 3516–3524.
5. Bohátka S.: *Vákuumfizika és -technika*. ELFT, Budapest 2008.