

УДК 544.582.2

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО И МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Барышев М. Г., Болотин С. Н., Петриев И. С., Фролов В. Ю., Джимаков С. С.

THE APPLICATION OF METHODS OF ELECTRO THERMAL AND MAGNETRON
EVAPORATION FOR CREATION METAL HYDROGEN PERMEATION CATALYSTS

Barishev M. G. *, Bolotin S. N. *, Petriev I. S. *, Frolov V. U. *, and Dzhimakov S. S. *

*Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: jimack@mail.ru

Abstract. Use of palladium alloy for making the all-metal gas diffusion hydrogen electrode for hydrogen-air fuel cell was proposed. For prepare of palladium-containing thin films by electro thermal sputtering Vacuum Coating System AUTO 500 Edwards was used. Two methods was used: 1. undirect heating of the evaporated material in the tungsten and tantalum boat through which electric current was passed; 2. direct heating of thin plate palladium alloy electric current. The obtained samples were resistant to alkaline corrosion. Magnetron sputtering of thin film of palladium alloy were performed on Quorum Q150TS/E/ES. New method of alloys magnetron sputtering with use of target consisting of superposed silver and palladium plates was developed. Dependence of the film composition from the area ratio of silver and palladium in the target was determined. For optimal mechanical and physico-chemical properties of alloy films of silver and palladium (23 % Ag) was proposed to use the target from the area ratio $S(\text{Ag})/S(\text{Pd}) = 20.8/79.2$. As a result of sputtering for 40 minutes with using given target sample by thickness of 1.1 microns, with a silver content of 23.2 ± 0.7 % was obtained.

Keywords: palladium alloy, gas diffusion hydrogen electrode, electro and magnetron sputtering, palladium-containing thin films.

Палладийсодержащие мембраны применяются при выделении водорода из газовых смесей для получения водорода высокой чистоты [1]. Основными характеристиками палладиевых мембран для выделения водорода из газовых смесей являются скорость проникновения водорода через мембрану, ее прочность и стойкость при эксплуатации. Использование чистого палладия ограничено существованием при температуре ниже 300°C и давлении 2 МПа α и β гидридных фаз, взаимные превращения которых приводят к разрушению диффузионных мембран после нескольких циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода [2]. Сплавы палладия с рядом *d*- и *f*-элементов механически прочны при пропускании водорода, сохраняют при этом высокую растворимость и проницаемость [1, 3]. Наиболее изученными ма-

териалами для водородопроницаемой мембраны являются сплавы палладия с серебром, в которых проницаемость водорода изменяется по экстремальному закону и достигает максимума при содержании серебра 15–25 % [4–7]. Эти сплавы имеют высокую проницаемость водорода, и механически устойчивы, что позволяет изготавливать тонкие пленки (до 1 мкм) [8].

Так как Pd является дорогостоящим материалом и его водородопроницаемость обычно обратно пропорциональна толщине пленки [9], необходимо соблюдать баланс между характеристиками палладиевой мембраны и её толщиной. Палладиевые мембраны, произведенные методом холодной прокатки имеют минимальную толщину порядка 20–25 мкм, что достаточно для пропускания необходимого количества водорода. Умень-

Барышев Михаил Геннадьевич, д-р биол. наук, профессор кафедры радиофизики и нанотехнологий Кубанского государственного университета; e-mail: science-pro@kubsu.ru.

Болотин Сергей Николаевич, канд. хим. наук, доцент кафедры геоэкологии и природопользования Кубанского государственного университета; e-mail: bolotka@list.ru.

Петриев Илья Сергеевич, аспирант кафедры радиофизики и нанотехнологий ФГБОУ ВПО Кубанского государственного университета; e-mail: petriev_iliya@mail.ru.

Фролов Владимир Юрьевич, канд. хим. наук, доцент кафедры общей, неорганической химии и ИВТ в химии Кубанского государственного университета; e-mail: frolov@chem.kubsu.ru.

Джимаков Степан Сергеевич, канд. биол. наук, доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий Кубанского государственного университета; e-mail: jimack@mail.ru.

шение толщины мембраны может привести к дефектам: порам и микротрещинам, интерметаллической диффузии между подложкой и мембраной [10–12]. Поскольку скорость проникновения газа обратно пропорциональна толщине, в настоящее время развиваются методы получения тонких механически устойчивых палладийсодержащих мембран.

В настоящей работе предлагается использование палладиевого сплава для приготовления сплошной цельнометаллического газодиффузионного водородного электрода для водород-воздушного топливного элемента вместо применяемого обычно пористого газодиффузионного электрода. Это позволит использовать в топливном элементе жидкий электролит и приведет (за счет изменения трехфазной границы газ – металл токоотвода – электролит на двухфазную палладиевый сплав – электролит) к улучшению вольт-амперных характеристик элемента, снижению поляризацию, уменьшению внутреннего сопротивления и к увеличению удельной мощности. Кроме того, палладий является катализатором электродного процесса по всей двухфазной границе, поэтому не требует дополнительного нанесения катализатора.

Большое значение при изготовлении сплавов имеет чистота палладия по газообразующим примесям. Так как для палладия характерны внутреннее окисление и образование сложных примесных включений в кристаллической решетке, то для получения качественных сплавов большое значение имеет как химическая чистота исходных компонентов, так и возможность сохранения чистоты в конечном продукте, что зависит от способа изготовления сплавов [2]. Сплавы палладия, полученные вакуумным напылением, чистые по примесям внедрения, сохраняют хорошую пластичность ($\delta > 20\%$), что позволяет методом холодной прокатки с промежуточным вакуумным отжигом получать фольгу толщиной в единицы микрометра. Легирование палладия влияет на диффузию водорода внутри мембраны, на скорость растворения и выделения атомов водорода, на рекомбинацию и диссоциацию молекул и, в меньшей степени, на адсорбцию и десорбцию. В результате легирования палладия изменяется температура $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового гидридного перехода и коэффициент проницаемости водорода по отношению к чистому палладию [13, 14].

Основой для разработки материала диффузионного фильтра водорода явились спла-

вы системы палладий-серебро, в которых проницаемость водорода изменяется по экстремальному закону и достигает максимума при содержании серебра 15–25 %. Концентрационная дилатация, увеличение объема мембраны в результате растворения в ней водорода, может привести к возникновению концентрационных напряжений и разгерметизации мембран. Большое количество серебра в сплавах снижает чистоту продифундировавшего водорода, не позволяет снизить точку росы ниже -70°C и отравляет мембрану [2].

В качестве исходных материалов для металлообработки использовался палладий в виде рафинированных слитков геометрических размеров $20 \times 40 \times 2$ мм чистотой 99,8% (основные примеси: платина, иридий, родий (0,02%), кремний, медь (0,01%), железо, никель (следы)) и серебро в рафинированных слитках геометрических размеров $30 \times 60 \times 6$ мм чистотой 99,99%. (основные примеси: золото, медь (0,01%), цинк (следы)). Газовые примеси в палладии и серебре не определялись.

Черновая ковка для серебра была проведена клиновидным бойком на легированной наковальне вдоль длины слитка до толщины поковки 3–3,5 мм с дальнейшим выглаживанием плоским бойком до толщины 3 мм. После этого был проведен промежуточный отжиг при 300°C в течение 20 с.

Операции проката проводили на вальцах Durston DRM-130 с шагом регулировки 25 мкм. Далее прокованное серебро было прокатано от толщины 3 мм до толщины 1 мм двумя операциями в перпендикулярных направлениях с одним промежуточным отжигом. Заключительный отжиг не проводился с целью сохранения наклепа для повышенной твердости напыляемого металла. Из полученного проката был вырезан диск для мишени диаметром $D = 57$ мм. После этого диск серебра был перфорирован по методике, описанной выше.

Палладиевый слиток был раскатан без предварительнойковки вдоль длины до толщины 1 мм, отожжен при температуре рекристаллизации 450°C , затем прокатан в перпендикулярном направлении до толщины 0,5 мм и далее с промежуточными отжигами и изменением направлений проката до толщины 0,1 мм.

Для получения тонких пленок методом электротермического напыления использовали установку AUTO 500 Edwards. В процессе

напыления контролировалось давление в рабочей камере, величина электрического тока испарителя, время напыления, температура подложки. Применялось два способа испарения палладийсодержащего образца:

1. Косвенный нагрев навески испаряемого материала в вольфрамовой и танталовой лодочке, через которую пропускаться электрический ток;

2. Непосредственный нагрев тонкой пластинки сплава палладия электрическим током.

Толщину пленок определяли с помощью методов атомно-силовой зондовой микроскопии и рефрактометрии. Свойства образцов, полученных различными способами и отличающиеся материалом испарителя и материалом подложки, приведены в табл. 1.

Исследования на коррозионную устойчивость показали возможность применения материалов в качестве анода при использовании в качестве электролита растворов щелочи (до 20 % NaOH).

Эксперименты по магнетронному напылению металлических образцов тонких пленок палладийсодержащих сплавов проводили на приборе Quorum Q150TS/E/ES. В качестве мишени для магнетрона использовались пластинки серебра и палладия с различным соотношением площадей. Контроль соотношения свободных поверхностей S_{Ag}/S_{Pd} осуществляли точным измерением площадей их поверхностей.

Химический состав полученных пленок исследовался методом микрорентгено-спектрального анализа на полупроводниковой энергодисперсионной приставке INCA (Oxford) в составе сканирующего растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7500F.

Для установления степени однородности нанесения покрытия, измерения элементного состава проводились в различных местах поверхности пленки. Результаты измерений содержания серебра и палладия показывают приемлемую однородность состава (табл. 2).

Данные анализа показывают, что состав пленок в целом соответствует соотношению площадей, увеличение содержания серебра в пленке по отношению к его содержанию в мишени может объясняться меньшим значением энергии, требуемой для атомизации серебра по отношению к палладию ($\Delta H_{исп}(Ag) = 251,5$ кДж/моль, ($\Delta H_{исп}(Pd) = 353$ кДж/моль [15, 16]). Построенный на основании экспериментальных данных график, приведенный на рисунке,

позволяет проводить выбор состава мишени для получения пленок заданного состава.

Таким образом, получена составная мишень для магнетронного напыления сплавов металлов, исходя из чистых металлических компонентов, позволяющая напылять сплавы (например Pd – Ag) с точностью до $\pm 0,7\%$. Преимуществами напыления при помощи такой мишени являются: возможность использования чистых металлов – компонентов напыляемого сплава, и как следствие, отсутствие трудоемкой стадии приготовления сплава, а также более простое изменение соотношения компонентов в сплаве и легкая регенерация и изготовление компонентов мишени, которое не требует разделения компонентов сплава.

Для получения пленки с содержанием серебра 23 %, являющимся оптимальным по водородопроницаемости и механическим свойствам [8], использовали мишень с соотношением площадей $S(Ag)/S(Pd) = 20,8/79,2$. В результате напыления в течение 40 мин. получен образец толщиной 1,1 мкм, по результатам определения химического состава содержание серебра в образце составило $23,2 \pm 0,7\%$.

Литература

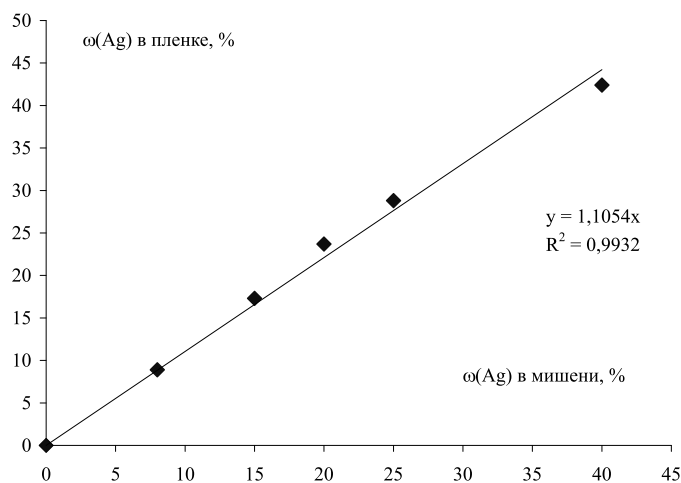
1. *Grashoff G.J., Pilkington C.E., Corti C.W.* The purification of hydrogen: a review of the technology emphasizing the current status of palladium membrane diffusion // *Platinum Metals Review*. 1983. Vol. 27. No. 4. P. 157–169.
2. *Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р.* Сплавы палладия для водородной энергетики // *Российский химический журнал*. 2006. Т. L. №4. С. 36–40.
3. *Knapton A.G.* Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes: a review of high permeability materials // *Platinum Metals Review*. 1977. Vol. 21. No. 2. P. 44–50.
4. *Mordkovich V.Z., Baichtock Y.K., Sosna M.H.* The large-scale production of hydrogen from gas mixtures: a use for ultra-thin palladium alloy membranes // *International Journal of Hydrogen Energy*. 1993. Vol. 18. No. 7. P. 539–544.
5. *Shu J., Adnot A., Grandjean B.P.A., Kaliaguine S.* Structurally stable composite Pd–Ag alloy membranes: introduction of a diffusion barrier // *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 286. No. 1–2. P. 72–79.
6. *Ali Jawad K, Newson E.J., Rippin D.W.T.* Deactivation and regeneration of Pd/Ag membranes for dehydrogenation reactions // *Journal of Membrane Science*. 1994. Vol. 89. No. 1–2. P. 171–184.

Таблица 1. Условия получения пленок, содержащих палладий (75 %) и серебро (25 %)

Материал подложки	Способ напыления, материал лодочки, температура	Температура подложки, °С	время, мин	Скорость напыления, нм/мин	Толщина пленки, нм
кремний полированный	1, вольфрам, $T > T_{пл}$	300	10	7,4	74
ситалл	1, тантал, $1400 < T < T_{пл}$	55	50	3,9	194
ситалл	2, палладий, $T < T_{пл}$	30	60	4,5	272
ситалл	1, алунд, $T < T_{пл}$	50	60	3,9	233

Таблица 2. Состав палладий-серебрянных пленок, полученных магнетронным напылением

Отношение площадей Ag/Pd	№ точки измерения	Содержание в пленке, %	
		Ag	Pd
8/92	1	8,81	91,19
	2	8,51	91,49
	3	9,34	90,66
	среднее значение	8,89	91,11
	стандартное отклонение	0,42	0,42
15/85	1	17,01	82,99
	2	17,22	82,78
	3	17,65	82,35
	среднее значение	17,29	82,71
	стандартное отклонение	0,33	0,33
20/80	1	22,95	77,05
	2	23,89	76,11
	3	24,23	75,77
	среднее значение	23,69	76,31
	стандартное отклонение	0,66	0,66
25/75	1	28,02	71,98
	2	28,74	71,26
	3	29,65	70,35
	среднее значение	28,80	71,20
	стандартное отклонение	0,82	0,82
40/60	1	41,90	58,10
	2	42,13	57,87
	3	43,20	56,80
	среднее значение	42,41	57,59
	стандартное отклонение	0,69	0,69



Зависимость состава пленок от состава мишени

7. Paglieri S.N., Way J.D. Innovations in palladiummembrane research // *Separation & Purification Reviews*. 2002. Vol. 31. No. 1. P. 1–169.
8. Patent 6086729 US. Method of manufacturing thin metal membranes / Bredesen R., Klette H.
9. Shu J., Grandjean B.P.A., Van Neste A., Kalaguine S. Catalytic palladium-based membrane reactors: a review // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1991. Vol. 69. P. 1036–1060.
10. Elkina I.B., Meldon J.H. Hydrogen transport in palladium membranes // *Desalination*. Vol. 147. No. 1–3. P. 445–448.
11. Amandusson H., Ekedahl L.G., Dannetun H. Hydrogen permeation through surface modified Pd and PdAg membranes // *Journal of Membrane Science*. 2001. Vol. 193. No. 1. P. 35–47.
12. Peters T.A., Tucho W.M., Ramachandran A., Stange M., Walmsley J.C., Holmestad R., Borg A., Bredesen R. Thin Pd-23%Ag/stainless steel compositemembranes: long-term stability, life-time estimation and post-process characterization // *Journal of Membrane Science*. 2009. Vol. 326. No. 2. P. 572–581.
13. Савицкий Е.М., Полякова В. П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. *Металловедение платиновых металлов*. М.: Металлургия, 1975. 278 с.
14. *Благородные металлы*. Справочник. / под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
15. *Химическая энциклопедия*. В 5 т. Т. 3. Меди – Полимерные / редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) [и др.]. М., 1995. 641 с.
16. *Химическая энциклопедия*. В 5 т. Т. 4. Полимерные – Трипсин / редкол.: Зефирова Н. С. (гл. ред.) [и др.]. М., 1995. 639 с.
4. Mordkovich V.Z., Baichtock Y.K., and Sosna M.H. The large-scale production of hydrogen from gas mixtures: a use for ultra-thin palladium alloy membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1993, vol. 18, no. 7, pp. 539–544.
5. Shu J., Adnot A., Grandjean B.P.A., Kaliaguine S. Structurally stable composite Pd–Ag alloy membranes: introduction of a diffusion barrier. *Thin Solid Films*, 1996, vol. 286, no. 1–2, pp. 72–79.
6. Ali Jawad K, Newson E.J., Rippin D.W.T. Deactivation and regeneration of Pd/Ag membranes for dehydrogenation reactions. *Journal of Membrane Science*, 1994, vol. 89, no. 1–2, pp. 171–184.
7. Paglieri S.N., Way J.D. Innovations in palladium membrane research. *Separation & Purification Reviews*, 2002, vol. 31, no. 1, pp. 1–169.
8. Bredesen R., Klette H. *Method of manufacturing thin metal membranes*. Patent 6086729 US.
9. Shu J., Grandjean B.P.A., Van Neste A., Kalaguine S. Catalytic palladium-based membrane reactors: a review. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1991, vol. 69, pp. 1036–1060.
10. Elkina I.B., Meldon J.H. Hydrogen transport in palladium membranes. *Desalination*, vol. 147, no. 1–3, pp. 445–448.
11. Amandusson H., Ekedahl L.G., Dannetun H. Hydrogen permeation through surface modified Pd and PdAg membranes. *Journal of Membrane Science*, 2001, vol. 193, no. 1, pp. 35–47.
12. Peters T.A., Tucho W.M., Ramachandran A., Stange M., Walmsley J.C., Holmestad R., Borg A., Bredesen R. Thin Pd-23%Ag/stainless steel compositemembranes: long-term stability, life-time estimation and post-process characterization. *Journal of Membrane Science*, 2009, vol. 326, no. 2, pp. 572–581.
13. Савицкий Е.М., Полякова В. П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. *Металловедение платиновых металлов* [Physical metallurgy of platinum metals]. Moscow, Metallurgija, 1975, 278 p. (In Russian)
14. *Благородные металлы*. Справочник [Noble metals. The guide]. Moscow, Metallurgija, 1984, 592 p. (In Russian)
15. *Химическая энциклопедия* [Chemical encyclopedia]. Vol. 3. Меди – Полимерные. Moscow, 1995, 641 p. (In Russian)
16. *Химическая энциклопедия* [Chemical encyclopedia]. Vol. 4. Полимерные – Трипсин. Moscow, 1995, 639 p. (In Russian)

References

1. Grashoff G.J., Pilkington C.E., Corti C.W. The purification of hydrogen: a review of the technology emphasizing the current status of palladium membrane diffusion. *Platinum Metals Review*, 1983, vol. 27, no. 4, pp. 157–169.
2. Burhanov G.S., Gorina N.B., Kol'chugina N.B., Roshan N.R. Splavy palladija dlja vodorodnoj jenergetiki [The palladium alloys for hydrogen energy]. *Rossijskij himicheskij zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2006, vol. L, no. 4, pp. 36–40. (In Russian)
3. Knapton A.G. Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes: a review of high permeability materials. *Platinum Metals Review*, 1977, vol. 21, no. 2, pp. 44–50.

Статья поступила 12 февраля 2014 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Барышев М. Г., Болотин С. Н., Петриев И. С., Фролов В. Ю., Джимаков С. С., 2014