

Кинетика изменения оптической прозрачности нанопленок палладия при взаимодействии с водородом

© В.А. Шутаев¹, Е.А. Гребенщикова¹, В.А. Матвеев², Н.Н. Губанова^{2,3}, Ю.П. Яковлев¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² НИЦ „Курчатовский институт“ — ПИЯФ,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

³ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН),
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: vadimshutaev@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.2022 г.

В окончательной редакции 26.01.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Исследована кинетика изменения оптической прозрачности пленки палладия (Pd) (толщиной 11 nm, осажденной вакуумным напылением на стеклянную подложку) при обдуве водородом (100% H₂) при температурах образца в интервале 300–335 К. Показано, что скорость изменения оптической прозрачности Pd-слоя в потоке H₂ линейно возрастает с увеличением температуры в результате сорбции водорода палладием. Установлено, что скорость изменения оптической прозрачности Pd-слоя при сорбции и десорбции H₂ при 335 К приблизительно на порядок выше, чем при 300 К. Кривые, описывающие кинетику изменения оптической прозрачности при десорбции H₂, имеют два характерных участка: линейный и нелинейный. На линейном участке скорость изменения оптической прозрачности слабо зависит от температуры, а затем на нелинейном резко возрастает с увеличением температуры. Такой характер скорости изменения оптической прозрачности может быть связан с фазовым переходом от β- к α-фазе в процессе десорбции водорода из палладия.

Ключевые слова: палладий, водород, сенсор водорода, гидрид палладия, фазовый переход.

noindent DOI: 10.21883/OS.2023.03.55393.4368-22

Введение

Палладий находит применение в различных отраслях промышленности благодаря своей исключительной способности поглощать водород и высокой скорости диффузии водорода в нем [1–3]. Растворенный в палладии водород вызывает деформацию кристаллической решетки металла, что приводит к изменению его свойств: механических [4,5], электрических [2,6] и оптических [3,7,8]. Такие уникальные изменения свойств палладия при контакте с водородом делают металл платиновой группы самым востребованным элементом при создании аккумуляторов для хранения водорода [9] и сенсоров водорода [10–13].

При взаимодействии водорода с палладием происходит переход от α к β-фазе, который может быть обратимым [7]. При этом фазы системы палладий-водород качественно отличаются своими физическими свойствами. Так, α-фаза соответствует низкой концентрации водорода, растворенного в палладии (при их атомном отношении до 0.03), постоянная решетки палладия в этой фазе 3.891 Å. Увеличение концентрации водорода от 0.03 до 0.6 в палладии приводит к образованию смешанной фазы α + β, а постоянная решетки палладия в этой фазе изменяется от 3.895 до 4.026 Å. Дальнейшее увеличение концентрации водорода (>0.6)

приводит к образованию β-фазы, которая соответствует гидриду палладия PdH [14].

Настоящая работа посвящена изучению влияния температуры на кинетику изменения оптической прозрачности нанопленок палладия при взаимодействии с водородом и является продолжением наших работ [7,15].

Эксперимент

Слои палладия толщиной 10–14 nm для разных образцов были получены методом термического вакуумного напыления металлического палладия (массовая доля палладия 99.96%) на стеклянные подложки толщиной 1.5 mm (предметное стекло), площадью 20 mm² при остаточном давлении 10⁻⁶ Торг в замкнутом объеме в установке ВУП-4. Перед нанесением слоев палладия поверхность стеклянных подложек очищалась в растворе поверхностно-активного вещества ОП-10, затем обрабатывалась в перекисно-аммиачном растворе NH₄OH/H₂O₂/H₂O и промывалась в деионизованной воде.

Измерения толщины полученных Pd-слоев проводили с использованием профилометра Dektak 3030 и рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab (CuKα, 40 kV, 200 mA). Для исследования кинетики изменения оптиче-

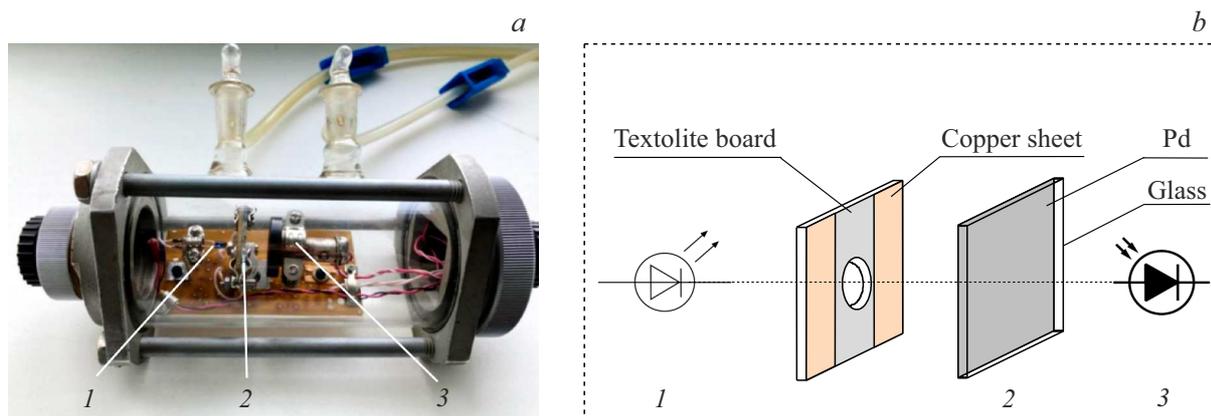


Рис. 1. Фотография (а) и блок-схема (b) измерительной кюветы: 1 — светодиод ($\lambda = 0.94 \mu\text{m}$), 2 — пленка палладия на предметном стекле, 3 — фотоприемник.

ской прозрачности при взаимодействии с водородом был выбран типичный образец с толщиной Pd-слоя 11 nm.

Для проведения измерений прозрачности Pd-слоя исследуемый образец был помещен в специально изготовленную герметичную кювету объемом 350 cm^3 с впускным и выпускным вентилями, через которые осуществлялась поочередная продувка водородом (100%) и атмосферным воздухом (рис. 1). Кювета была оснащена электрическими выводами для подачи питания к светодиоду, электрическим контактом к исследуемому образцу и контактом к фотодиоду. Исследуемый образец был закреплен на текстолитовой плате так, что Pd-слой прилегал к медным контактам платы. Для проведения измерений при повышенной температуре Pd-слой нагревался с помощью пропускания через него постоянного электрического тока через медные контакты текстолитовой платы. Температура образца контролировалась с помощью датчика температуры (Honeywell HEL700-U-1-A). Определение оптической прозрачности Pd-слоя осуществлялось путем измерения интенсивности проходящего сквозь отверстие в текстолитовой плате и образец светового излучения, испускаемого светодиодом (Vishay, TSAL4400). Интенсивность проходящего сквозь образец света регистрировалась кремниевым фотоприемником. Измерение оптической прозрачности Pd-слоя, пропорциональной току фотоприемника, проводилось в интервале температур 300–335 К.

Для подтверждения установленного в [15] фазового перехода в системе нанопленки палладия-водород был проведен эксперимент, в ходе которого образец пленки Pd помещался в специализированную камеру, оснащенную системой продувки водородом. Водород получали в результате взаимодействия металлического цинка с соляной кислотой. Получаемый в ходе химической реакции водород проходил двухступенчатую очистку путем пропускания через водные затворы. Образец обдувался водородом в течение 100 s, после чего камера герметизировалась и устанавливалась на гониометр рентгеновского дифрактометрического комплекса Rigaku SmartLab

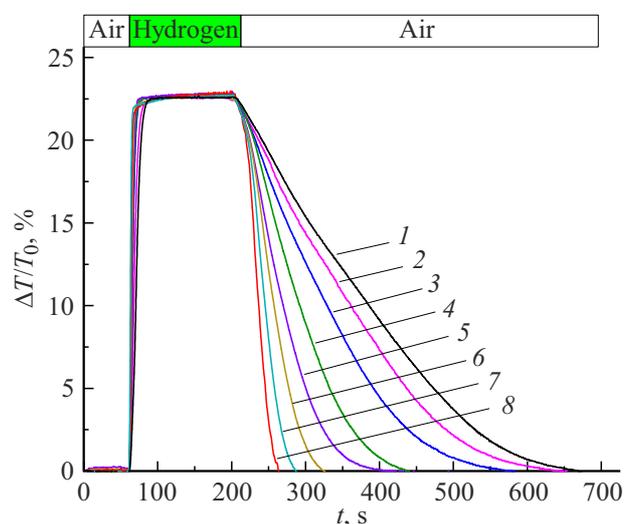


Рис. 2. Изменение оптической прозрачности Pd-слоя при воздействии H_2 при разных температурах образца. Температура, К: 1 — 300, 2 — 305, 3 — 310, 4 — 315, 5 — 320, 6 — 325, 7 — 330, 8 — 335.

($\text{CuK}\alpha$, 9 kVt). Измерения дифрактограмм производились в геометрии скользящего падения рентгеновского пучка (GiXRD).

Результаты и их обсуждение

Кинетика изменения оптической прозрачности $\Delta T/T_0$ Pd-слоя толщиной $d = 11 \text{ nm}$ исследовалась в интервале температур образца 300–335 К (рис. 2).

В начале эксперимента в интервале времени $t = 0-60 \text{ s}$ образец находится в среде атмосферного воздуха. При пропускании потока H_2 через измерительную кювету при 300 К в момент времени $t = 60 \text{ s}$ происходит увеличение оптической прозрачности палладия на $\sim 23\%$ в течение 8 s. Затем происходит насыщение слоя Pd

водородом и выход оптической прозрачности на максимальное значение. После начала продувки кюветы атмосферным воздухом (с момента времени $t = 200$ s) происходит уменьшение оптической прозрачности палладия до начального значения в течение 140 s. Таким образом, скорость увеличения оптической прозрачности Pd-слоя при обдуве водородом почти на порядок больше скорости восстановления оптической прозрачности Pd-слоя при обдуве атмосферным воздухом.

Как следует из рис. 2, изменение оптической прозрачности слоя Pd состоит из трех этапов: первый этап — быстрый линейный рост оптической прозрачности в результате адсорбции водорода с последующим растворением в слое Pd; второй этап — выход кривой зависимости $\Delta T/T_0$ от t на постоянный уровень, что связано с насыщением слоя Pd водородом; третий этап — плавное уменьшение оптической прозрачности Pd-слоя, обусловленное процессом десорбции водорода при обдуве образца атмосферным воздухом. Десорбция водорода протекает медленнее, чем процесс сорбции, поэтому скорость уменьшения прозрачности меньше скорости роста данного параметра на этапе сорбции. Следует отметить, что с увеличением температуры образца процессы сорбции и десорбции водорода ускоряются. Это должно приводить к более быстрому изменению оптической прозрачности. Например, при потоке водорода через кювету при температуре 335 K увеличение оптической прозрачности Pd до максимума происходит примерно за 1 s, что почти в 10 раз быстрее, чем при комнатной температуре (рис. 3). Процесс десорбции водорода при повышении температуры до 335 K занимает порядка 40 s против ~ 500 s при температуре 300 K (рис. 2).

Рассмотрим более подробно этапы сорбции и десорбции водорода и их влияние на оптическую прозрачность пленки Pd. Из рис. 3 видно, что при увеличении температуры образца начало процесса сорбции водорода и роста оптической прозрачности начинается в более ранний момент времени. Кинетика изменения оптической прозрачности на данном этапе может быть приближенно описана линейной функцией, тангенс угла наклона которой равен скорости роста данной величины ($S = d(\Delta T/T_0)/dt$).

На рис. 4 приведена зависимость скорости изменения оптической прозрачности S от температуры слоя Pd. Как видно, эта зависимость носит линейный характер, таким образом, рост температуры приводит к равномерному ускорению процесса сорбции водорода.

Перейдем к рассмотрению изменения оптической прозрачности Pd-слоя после прекращения подачи H_2 и обдува образцов атмосферным воздухом в увеличенном масштабе (рис. 5). При повышении температуры скорость процесса десорбции водорода в исследованных образцах увеличивалась. Если внимательно посмотреть на рис. 5, то можно увидеть, что при повышении температуры появляются два характерных участка после

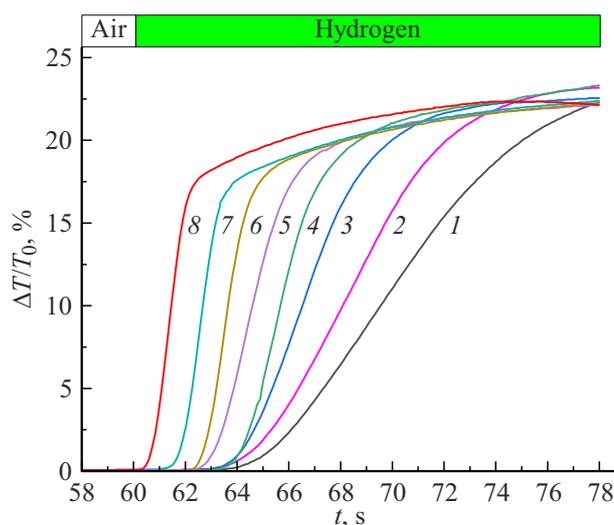


Рис. 3. Кинетика изменения оптической прозрачности Pd-слоя в зависимости от температуры. Температура, K: 1 — 300, 2 — 305, 3 — 310, 4 — 315, 5 — 320, 6 — 325, 7 — 330, 8 — 335.

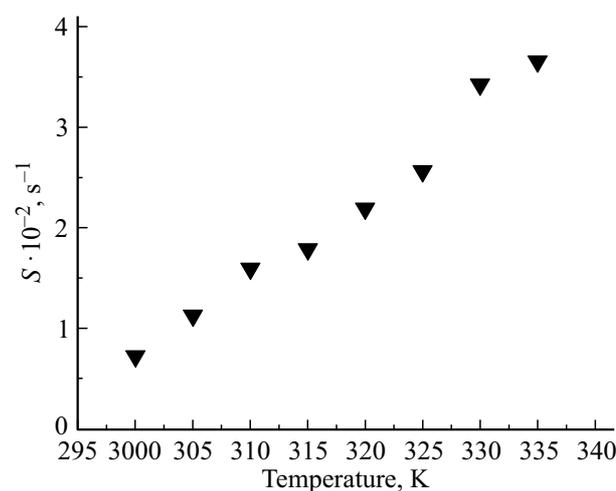


Рис. 4. Скорость изменения оптической прозрачности Pd-слоя при различных температурах образца.

начала продувки кюветы атмосферным воздухом: линейный I и нелинейный II. При комнатной температуре кривая изменения оптической прозрачности имеет длинный линейный участок и короткий нелинейный. На линейном участке I скорость восстановления прозрачности палладия и соответственно скорость десорбции водорода слабо зависят от температуры. На участке II кинетика изменения оптической прозрачности носит нелинейный характер и хорошо описывается функцией вида

$$T = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

где T — прозрачность Pd-слоя, A — коэффициент, пропорциональный температуре, t — время, τ — постоянная времени восстановления оптической прозрачности Pd-слоя. С увеличением температуры от 300 до

335 К постоянная времени восстановления прозрачности линейно уменьшается от 124 до 15 s. Наблюдаемое изменение характера кинетики изменения прозрачности на рис. 5 может быть связано с фазовым переходом $\beta \rightarrow \alpha$ в процессе десорбции водорода из палладия, где участки I и II характеризуют β - и α -фазы соответственно.

На рис. 6 приведен график скорости изменения оптической прозрачности от времени в процессе десорбции водорода. На графике можно заметить сужение участка, соответствующего смешанной ($\alpha + \beta$)-фазе с повышением температуры. Такой эффект согласуется с фазовой диаграммой для системы палладий–водород [1,3,5,16],

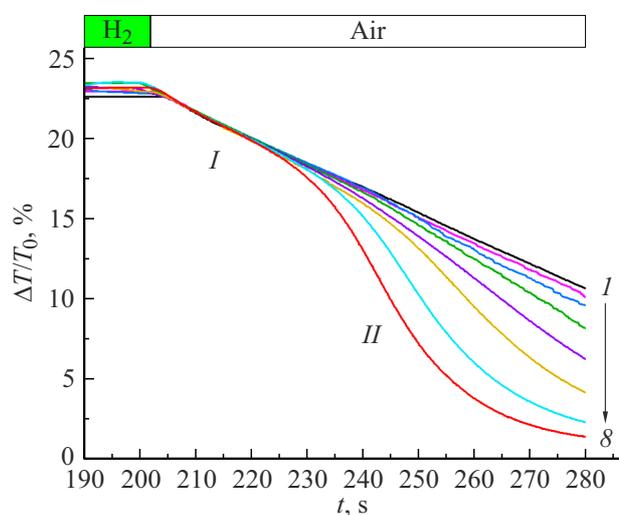


Рис. 5. Кинетика изменения оптической прозрачности при десорбции водорода при разных температурах. Температура, К: 1 — 300, 2 — 305, 3 — 310, 4 — 315, 5 — 320, 6 — 325, 7 — 330, 8 — 335.

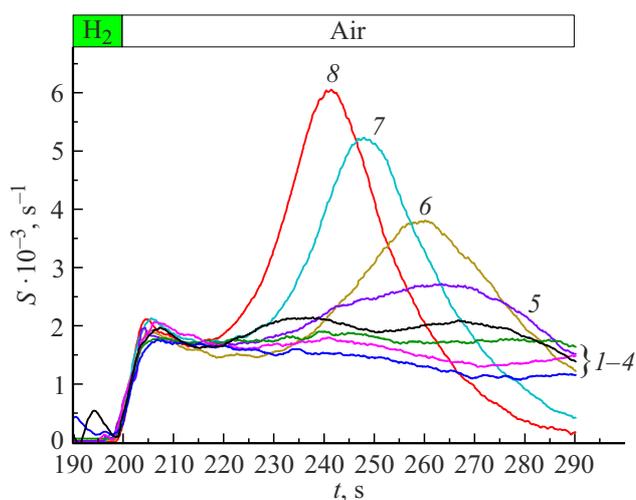


Рис. 6. Скорость изменения оптической прозрачности Pd-слоя в различные моменты времени при различных температурах. Температура, К: 1 — 300, 2 — 305, 3 — 310, 4 — 315, 5 — 320, 6 — 325, 7 — 330, 8 — 335.

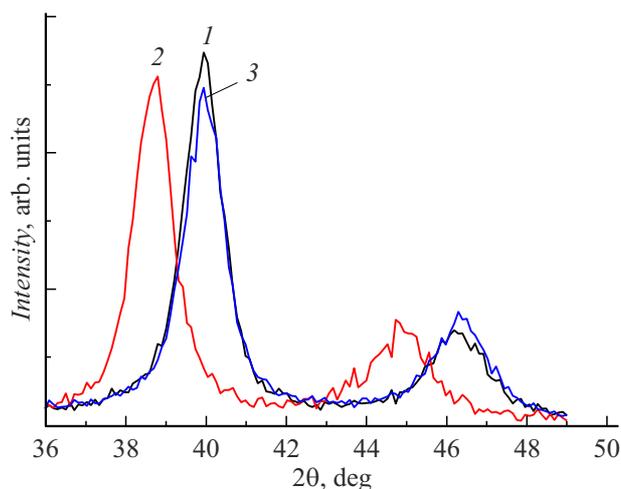


Рис. 7. Дифрактограммы пленки Pd: 1 — α -фаза Pd в воздушной среде, 2 — β -фаза PdH в атмосфере водорода, 3 — α -фаза Pd при возвращении пленки в воздушную среду.

а именно с сокращением интервала существования смешанной фазы при повышении температуры. Также стоит отметить скачкообразное изменение оптической прозрачности Pd-слоя. Подобное изменение характеристик наблюдалось нами ранее [15] и, вероятно, соответствует изменению фаз $\beta \rightarrow \alpha$ в системе палладий–водород при концентрациях водорода 10 и 1% соответственно. Ускорение процессов сорбции и десорбции при повышении температуры образца можно связать с уменьшением предельной растворимости [3,17] и увеличением скорости диффузии водорода в палладии [18].

На рис. 7 представлены дифрактограммы Pd-слоя, находящегося 1) в воздушной среде до сорбции водорода, 2) в атмосфере водорода и 3) в воздушной среде после десорбции водорода. На дифрактограмме образца до его продувки водородом (рис. 7, кривая 1) видны брэгговские пики, соответствующие α -фазе палладия (ICSD 01-087-0643). После обдувки образца водородом брэгговские пики стали соответствовать β -фазе PdH (ICSD 03-065-0557). Последующая продувка образца воздухом в течение 600 s привела к смещению пиков обратно в α -фазу металлического Pd.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа подтверждают образование β -фазы PdH в результате сорбции водорода палладием с последующим переходом в α -фазу после его десорбции.

Заключение

Исследовано влияние температуры на кинетику изменения оптической прозрачности слоя Pd на стеклянной подложке при поочередной подаче потоков водорода и воздуха в интервале температур 300–335 К. Показано, что скорость увеличения оптической прозрачности после контакта нанопленки Pd с водородом линейно

возрастает с увеличением температуры. При смене потока водорода на поток атмосферного воздуха происходит восстановление оптической прозрачности палладия. При этом на кривой кинетической зависимости проявляются два участка: линейный и нелинейный. Скорость восстановления прозрачности на линейном участке, который отвечает состоянию гидрида палладия в β -фазе, слабо зависит от температуры. Скорость восстановления на нелинейном участке возрастает с повышением температуры и характеризуется α -фазой. Изменение характеристик от линейной к нелинейной наиболее отчетливо проявляется при температуре выше 315 К и, по всей видимости, характеризует фазовый переход от β - к α -фазе.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Н.В. Власенко за проведение напыления палладия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.C. Ndaya, N. Javahiraly, A. Brioude. *Sensors*, **19** (4478), 1-34 (2019). DOI: 10.3390/s19204478
- [2] T. Ube, S. Hasegawa, T. Horie, T. Ishiguro. *J. Mater. Sci.*, **56**, 3336-3345 (2021). DOI: 10.1007/s10853-020-05419-3
- [3] R.R.J. Maier, B.J.S. Jones, J.S. Barton, S. McCulloch, T. Allsop, J.D.C. Jones, I. Bennion. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **9**, 45-58 (2007) DOI: 10.1088/1464-4258/9/6/S08
- [4] Ю.К. Товбин, Е.В. Вотяков. *ФТТ*, **42** (7), 1158-1160 (2000).
- [5] A. Kawasaki, S. Itoh, K. Shima, T. Yamazaki. *Mater. Sci. and Engin.: A*. **551**, 231-235 (2012).
- [6] E.C. Walter, F. Favier, E.J. Menke, R.M. Penner. *Fuel Chemistry Division Preprints*, **47** (2), 828-829 (2002).
- [7] В.А. Шутаев, В.А. Матвеев, Е.А. Гребенщикова, В.Г. Щелочков, Ю.П. Яковлев. *Опт. и спектр.*, **129** (9), 1183-1187 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.09.51348.1963-21
- [8] J.I. Avila, R.J. Matelon, R. Trabol, M. Favre, D. Lederman et al. *J. Appl. Phys.*, **107** (023504), 1-5 (2010). DOI: 10.1063/1.3272047
- [9] Р.В. Радченко, А.С. Мокрушин, В.В. Тюльпа. *Водород в энергетике* (Изд-во Урал. ун-та, Екатеринбург, 2014), с. 155.
- [10] Yen-I Chou, Chia-Ming Chen, Wen-Chau Liu, Huey-Ing Chen. *IEEE Electron Device Lett.*, **26** (2), 62-65 (2005). DOI: 10.1109/LED.2004.840736
- [11] K. Skucha, Zh. Fan, K. Jeon, A. Javey, B. Boser. *Sensors and Actuators B*, **145**, 232-238 (2010). DOI: 10.1016/j.snb.2009.11.067
- [12] R. D. Smith II, P. Liu, S.-H. Lee et al. *Fuel Chemistry Division Preprints*, **47** (2), 825-827 (2002).
- [13] T. Higuchi, S. Nakagomi, Y. Kokubun. *Sensors and Actuators B*, **140**, 79-85 (2009). DOI: 10.1016/j.snb.2009.04.031
- [14] Ю.М. Коротеев, О.В. Гимранова, И.П. Чернов. *ФТТ*, **53** (5), 842-846 (2011).
- [15] В.А. Шутаев, Е.А. Гребенщикова, В.Г. Сидоров, Ю.П. Яковлев. *Опт. и спектр.*, **128** (5), 603-606 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.05.49316.276-19
- [16] Г.И. Жиров. *Физика и техника высоких давлений*, **13** (2), 71-80 (2003).
- [17] Б.В. Некрасов. *Основы общей химии. Т.2* (Химия, М., 1973), с. 382.
- [18] Н.А. Калабухова. *Исследование процессов абсорбции и диффузии водорода в ГЦК металлах методом молекулярной динамики. Автореф.канд. дис.* (Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, 2014).