

Водородный генератор тока на основе нанопленок палладия

© В.А. Шутаев, Е.А. Гребенщикова, Ю.П. Яковлев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vadimshutaev@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 января 2025 г.

В окончательной редакции 21 февраля 2025 г.

Принято к публикации 26 февраля 2025 г.

Впервые предложен и создан генератор тока на основе нанопленок палладия, полученных термическим вакуумным напылением на предметное стекло. Конструктивно нанопленки Pd разделены на две части. Одна часть содержит открытую поверхность, а вторая закрыта защитной пленкой для предотвращения прямого контакта с водородом. Обнаружено, что при помещении нанопленки Pd в атмосферу 100 % водорода в структуре образуется электродвижущая сила величиной $10\text{ }\mu\text{V}$, а ток короткого замыкания в электрической цепи достигает $\sim 300\text{ nA}$. Предполагается, что генерация тока в структуре в атмосфере водорода связана с образованием гидрида палладия (PdH_x) на открытой поверхности нанопленки Pd и возникновением потенциального барьера на границе Pd/PdH_x.

Ключевые слова: водород, палладий, гидрид палладия, ионизация, водородный генератор тока.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.11.60481.20270

Впервые о создании водородного генератора тока на основе диода Шоттки Pd/InP нами было сообщено в [1], где активным по отношению к водороду элементом являлся слой палладия. По мнению авторов, при взаимодействии водорода с палладиевой нанопленкой происходит ионизация атомов водорода с образованием протонов и электронов, которые разделяются на барьере Шоттки Pd/InP. В результате при разделении носителей заряда на барьере в короткозамкнутой цепи появляется электрический ток.

Как известно, при взаимодействии водорода с палладием образуется гидрид палладия PdH_x [2–10]. Гидрид палладия обладает свойствами, отличными от свойств чистого палладия. Так, например, при поглощении водорода палладием изменяется его оптическая прозрачность [2,7], магнитная восприимчивость [6,7], пластичность [4,8,10], работа выхода электронов [8,11]. В некоторых теоретических работах обсуждается возможность высокотемпературной сверхпроводимости в PdH_x [3,6]. Кроме того, в литературе достаточно часто можно встретить предположение об ионизации водорода в палладии в процессе фазового перехода $\text{Pd} \rightarrow \text{PdH}$ [4,9], однако экспериментальное подтверждение присутствия этого явления в системе Pd–H на данный момент отсутствует. В настоящей работе мы решили использовать эффект образования гидрида палладия в атмосфере водорода при разработке водородного генератора тока на основе нанопленки палладия.

Для создания водородного генератора тока были сформированы нанопленки Pd толщиной 20–40 nm термическим вакуумным напылением на стеклянные подложки толщиной 1.5 mm (предметное стекло). Площадь поверхности палладиевой пленки составляла $1 \times 2\text{ cm}$. По торцам образца на поверхность Pd-пленки наносились Au-слои толщиной 0.2–0.3 μm для обеспечения электри-

ческого контакта с медными выводами измерительного прибора. Половина площади образца размером $1 \times 1\text{ cm}$ плотно покрывалась защитной полимерной пленкой на основе скотча (рис. 1).

Созданный образец генератора помещался в герметичную кювету. Исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилось в вакууме (10^{-2} Torr) и в атмосфере водорода (100 % H_2) с использованием источника-измерителя Keithley 2601A. В атмосфере водорода происходил непосредственный контакт молекулярного водорода с открытой поверхностью Pd-пленки, в то время как закрытая часть Pd-пленки не контактировала с водородом. Все измерения проводились при 300 K.

Рассмотрим изменение во времени тока (рис. 2, а) и электродвижущей силы (ЭДС) (рис. 2, б) при помещении образца в вакуум, а затем в атмосферу водорода. В условиях вакуума генерации тока и возникновения ЭДС в структуре не наблюдалось. При напуске в вакуумированную кювету 100 % водорода на 30-й секунде

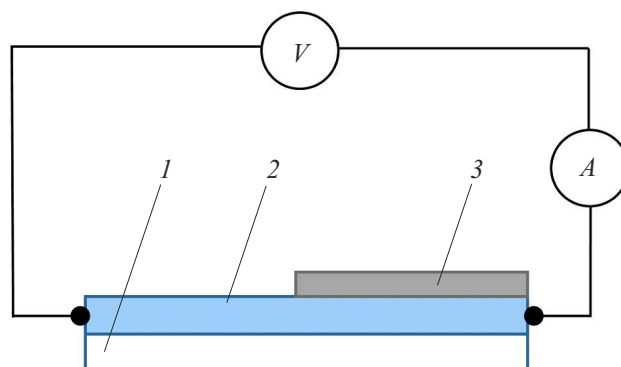


Рис. 1. Схема эксперимента. 1 — предметное стекло, 2 — палладий, 3 — защитное покрытие.

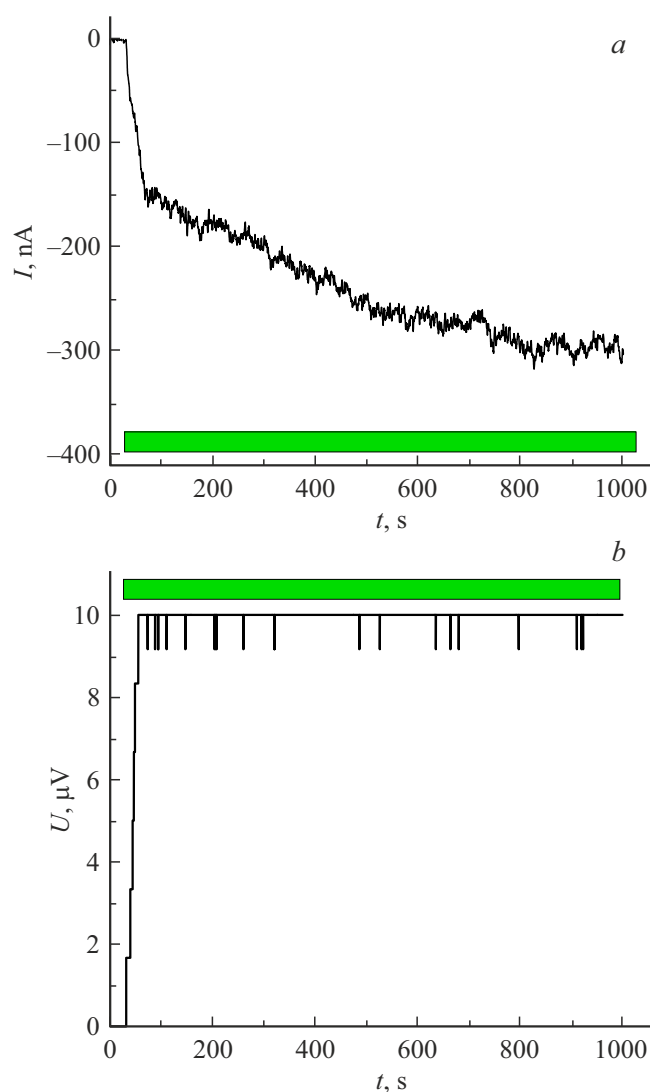


Рис. 2. Генерация тока (а) и ЭДС (b) в системе Pd/PdH. Выделенное цветом поле указывает на то, что структура находится в среде с водородом.

начинает увеличиваться ток и одновременно возрастает ЭДС. В нарастании тока можно выделить два участка: участок быстрого нарастания тока (от 0 до 150 nA) за период времени от 30 до 50 s и участок медленного нарастания (от 150 до 300 nA) за период от 150 до 1000 s. ЭДС увеличивается от 0 до $\sim 10 \mu\text{V}$ за 30 s. Появление двух участков нарастания тока, вероятно, связано с фазовым переходом в гидриде палладия из α - в β -фазу (при абсорбции водорода в палладии). Генерация тока и ЭДС происходит до тех пор, пока в системе имеется в достаточном количестве водород.

Рассмотрим вольт-амперную характеристику исследуемой структуры в вакууме и в атмосфере водорода (рис. 3). За положительное направление тока электронов примем их перемещение от незащищенной части палладия в сторону пленки палладия под защитным по-

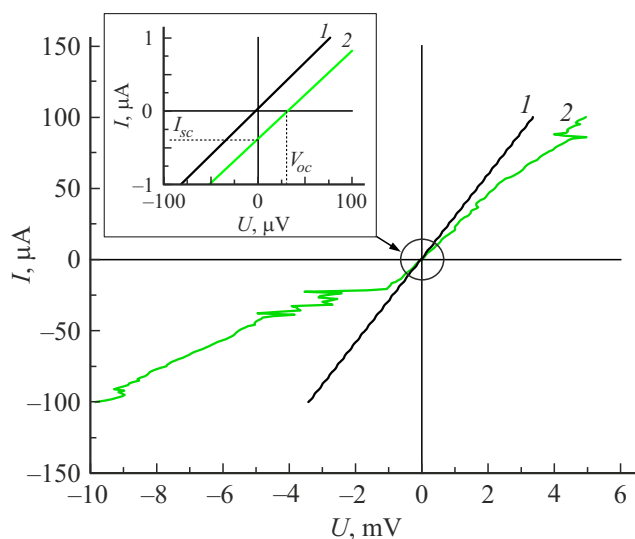


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика. 1 — Pd, 2 — Pd/PdH_x. На вставке — вольт-амперная характеристика в увеличенном масштабе (V_{oc} — ЭДС холостого хода, I_{sc} — ток короткого замыкания).

крытием (положительный потенциал на пленке палладия под защитным покрытием). В условиях вакуума ВАХ имеет линейный (омический) характер (1 на рис. 3). При подаче водорода в кювету ВАХ преобразуется из линейной зависимости (1 на рис. 3) в зависимость диодного вида (2 на рис. 3). Диодная характеристика возникает на 30-й секунде и медленно изменяется со временем в направлении увеличения ЭДС холостого хода.

На вставке показаны ЭДС холостого хода (V_{oc}) и ток короткого замыкания (I_{sc}) в увеличенном масштабе. При подаче 100 % водорода в кювету в структуре, изображенной на рис. 1, появляются ЭДС и ток. ЭДС имеет величину $\sim 30 \mu\text{V}$, а ток короткого замыкания $\sim 400 \text{ nA}$. Эти значения по порядку величины соотносятся со значениями на рис. 2 в период нахождения образца в атмосфере водорода.

Возникновение ЭДС и генерация тока в нанопленке палладия могут быть связаны с двумя факторами. Во-первых, с взаимодействием Pd с молекулярным водородом, а во-вторых, с разделением Pd-пленки на две части: с открытой поверхностью для контакта с H_2 и с закрытой защитным покрытием для предотвращения контакта с H_2 . Как известно, при контакте водорода с Pd-слоем образуется гидрид палладия (PdH_x), работа выхода которого на $\sim 0.3\text{--}0.5 \text{ eV}$ меньше, чем у палладия [11,12]. В итоге на границе раздела открытой поверхности и поверхности, закрытой защитной пленкой нанослой палладия, может образоваться потенциальный барьер как результат контакта двух материалов с разной работой выхода. В нашем случае барьер возникает между частью палладия, которая находится под защитным покрытием, и остальной частью, которая находится в

атмосфере водорода и преобразуется в гидрид палладия. На образование потенциального барьера указывает изменение вида вольт-амперной характеристики образца от омического в вакууме (1 на рис. 3) к диодному в атмосфере водорода (2 на рис. 3). Мы полагаем, что при взаимодействии молекулярного водорода с открытой поверхностью нанопленок палладия происходит ионизация водорода с образованием протонов и электронов, которые разделяются на барьере Pd/PdH_x. Следует отметить, что при разгерметизации кюветы происходит десорбция водорода из гидрида палладия с одновременным исчезновением потенциального барьера и затуханием тока и ЭДС.

Таким образом, на основе нанопленок палладия возможно создание, с одной стороны, пассивных сенсоров водорода, а с другой — водородных генераторов тока нового типа.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.А. Шутаев, В.Г. Сидоров, Е.А. Гребенщикова, Ю.П. Яковлев, ФТП, **58** (1), 37 (2024). DOI: 10.61011/FTP.2024.01.57633.4740 [V.A. Shutaev, V.G. Sidorov, E.A. Grebenshchikova, Yu.P. Yakovlev, Semiconductors, **58** (1), 34 (2024). DOI: 10.61011/SC.2024.01.58119.4740].
- [2] В.А. Шутаев, Е.А. Гребенщикова, В.А. Матвеев, Н.Н. Губанова, Ю.П. Яковлев, Оптика и спектроскопия, **131** (3), 419 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.03.55393.4368-22 [V.A. Shutaev, E.A. Grebenshchikova, V.A. Matveev, N.N. Gubanova, Yu.P. Yakovlev, Opt. Spectrosc., **131** (3), 391 (2023). DOI: 10.61011/EOS.2023.03.56191.4368-22].
- [3] Q. Wang, S. Zhang, J. Guo, P. Chen, Front. Mater., **11**, 01 (2024). DOI: 10.3389/fmats.2024.1365526
- [4] A. Kawasaki, S. Itoh, K. Shima, T. Yamazaki, Mater. Sci. Eng. A, **551**, 231 (2012). DOI: 10.1016/j.msea.2012.05.011
- [5] T. Ube, S. Hasegawa, T. Horie, T. Ishiguro, J. Mater. Sci., **56**, 3336 (2021). DOI: 10.1007/s10853-020-05419-3
- [6] S.S. Setayandeh, C.J. Webb, E. MacA. Gray, Prog. Solid State Chem., **60**, 100285 (2020). DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2020.100285
- [7] J.I. Avila, R.J. Matelon, R. Trabol, M. Favre, D. Lederman, U.G. Volkmann, A.L. Cabrera, J. Appl. Phys., **107**, 023504 (2010). DOI: 10.1063/1.3272047
- [8] C.C. Ndaya, N. Javahiraly, A. Brioude, Sensors, **19** (20), 4478 (2019). DOI: 10.3390/s19204478
- [9] Ю.М. Коротеев, О.В. Гимранова, И.П. Чернов, ФТТ, **53** (5), 842 (2011). [Yu.M. Koroteev, O.V. Gimranova, I.P. Chernov, Phys. Solid State, **53** (5), 896 (2011). DOI: 10.1134/S1063783411050143].
- [10] Г.И. Жиров, Физика и техника высоких давлений, **13** (2), 71 (2003).
- [11] K. Okuyama, N. Takinami, Y. Chiba, S. Ohshima, S. Kambe, J. Appl. Phys., **76** (1), 231 (1994). DOI: 10.1063/1.357132
- [12] В.А. Шутаев, В.Г. Сидоров, Е.А. Гребенщикова, Л.К. Власов, А.А. Пивоварова, Ю.П. Яковлев, ФТП, **53** (10), 1427 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.10.48302.9152 [V.A. Shutaev, V.G. Sidorov, E.A. Grebenshchikova, L.K. Vlasov, A.A. Pivovarova, Yu.P. Yakovlev, Semiconductors, **53** (10), 1389 (2019). DOI: 10.1134/S106378261910018X].