

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

**Кафедра радиофизики и нанотехнологий**

**КУРСОВОЙ ПРОЕКТ**

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРАЗМЕРНОГО  
ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОДА**

Работу выполнил \_\_\_\_\_ А. Ю. Яшметов

Факультет \_\_\_\_\_ Физико-технический \_\_\_\_\_ курс 3

Направления 11.03.04 Электроника и микроэлектроника \_\_\_\_\_

Научный руководитель

доцент, канд. техн. наук \_\_\_\_\_ И.С. Петриев

Нормоконтролер

доцент, канд. хим. наук \_\_\_\_\_ М.Е. Соколов

Краснодар 2018

## РЕФЕРАТ

Курсовой проект 16 с., 1 таблица, 20 источников.

ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ, ПАЛЛАДИЙ, ВОДОРОД,  
МЕМБРАНА, ЭЛЕКТРОД

Целью данной работы являлся подбор и анализ литературы на тему электрические характеристики наноразмерного палладийсодержащего мембранного электрода.

В ходе работы изучена литература о свойствах и процессе водородопроницаемости. Проанализирован перенос водорода через металлические мембраны. Также дана характеристика палладиевых мембран и проанализированы электрические характеристики наноразмерного палладийсодержащего мембранного электрода.

Сделаны выводы, о том, что легирование палладия влияет на диффузию водорода внутри мембраны, на скорость растворения и выделения атомов водорода, на рекомбинацию и диссоциацию молекул, на адсорбцию и десорбцию.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Аналитический обзор.....	5
1.1 Перенос водорода через металлические мембраны.....	5
1.2 Диффузия водорода в металлах.....	6
1.3 Методы очистки мембран.....	8
2 Взаимодействие палладия с водородом.....	10
2.1 Кинетика процесса водородопроницаемости.....	10
2.2 Электрические характеристики палладийсодержащих мембран.....	11
Заключение.....	14
Список использованных источников.....	15

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей развития альтернативной энергетики является разработка кислородо-водородного топливного элемента с цельнометаллическим палладийсодержащим водородопроницаемым водородным электродом, работающего при низких температурах.

Проблемой является чрезвычайно высокая цена таких мембран при их относительно невысокой производительности. Отсутствие приемлемых цен мембран тормозит работу и развитие многих направлений, которые могли бы быть основаны на прогрессивные мембранные технологии. Самый простой и эффективный способ получения сверхчистого водорода – это его выделение с помощью металлических мембран. Обычно для этой цели применяются мембраны из сплавов Pd способных выделять водород из газовых смесей со 100 % селективностью. Проблемой является слишком высокая растворимость водорода в чистых металлах 5-ой группы [1].

Композитные металлические мембраны из 5 группы, покрытые тонким слоем Pd, обладают высокой проницаемостью и высокой химической стойкостью, однако тонкое покрытие Pd оказывается недостаточно термостойким при требуемых температурах ( $> 400$  °C).

Целью данной работы является подбор и анализ литературы на тему электрические характеристики наноразмерного палладийсодержащего мембранного электрода.

Задачи курсового проекта:

- 1 поиск литературы на изучаемую тему;
- 2 проанализировать перенос водорода через металлические мембраны;
- 3 дать краткую характеристику палладиевым мембранам;
- 4 проанализировать электрические характеристики наноразмерного палладийсодержащего мембранного электрода.

## 1 Аналитический обзор

### 1.1 Перенос водорода через металлические мембраны

Металлическая мембрана - это полупроницаемая мембрана из металлов и сплавов, имеющая пористую или сплошную пластину. Большинство металлов обладают высокой проницаемостью к водороду и делятся на два вида: активные (титан, ниобий, ванадий, цирконий) и драгоценные (палладий и его сплавы).

Мембраны, используемые для пропускания водорода делятся на полимерные и неорганические. Полимерные мембраны, как правило, обладают высокой селективностью и низкой проницаемостью. Такие мембраны используют для разнообразных процессов разделения, включая разделение газов, а также разделение жидкостей. Неорганические мембраны отличаются от полимерных тем, что обладают высокой механической прочностью, термической, биологической и химической устойчивостью [1].

Металлические мембраны всегда подвергались обширным исследованиям со стороны учёных, благодаря своей проницаемости по сравнению с другими мембранами. При производстве таких мембран, важно учитывать один из главных пунктов, это производство тонких и точных мембран. Нуждаемость минимизации толщины металлических мембран создана природой переноса через них водорода. При диффузионном ограничении общего переноса водорода обратно соответствует толщине мембраны, так как двукратное снижение толщины мембраны приводит к двукратному возрастанию потока водорода. С такой определённой скоростью получения водорода удвоению потока даёт возможность в два раза уменьшить площадь применяемых мембран. Таким образом, двукратное уменьшение толщины этой мембраны приводит к уменьшению применяемого количества металла в четыре раза. Стоимость мембран определяется в основном стоимостью материалов, например на основе палладия, для исследования тактики снижения толщины [2].

Проникновение водорода через палладиевую мембрану происходит в ходе растворения-диффузии. Так как такой процесс адсорбции водорода на поверхность металла приводит к его диссоциации, такой процесс называется реакционным или каталитическим растворением-диффузией.

## 1.2 Диффузия водорода в металлах

Для измерения диффузии водородных изотопов в металлах используются два коэффициента:

- 1) химический коэффициент диффузии ( $D$ ), который описывает поток атомов растворённого вещества в присутствии концентрационного градиента;
- 2) коэффициент самодиффузии ( $D'$ ), который описывает случайное блуждание индивидуальных атомов растворённого вещества в отсутствии концентрационного градиента.

Таким образом,  $D$  - измеряет коллективное движение неразличимых частиц, которое имеет место при неравновесных условиях, в то время как  $D'$  измеряет движение каждой различимой частицы, которая происходит даже при равновесном распределении атомов растворенного вещества. При окончательных температурах, атом растворенного вещества будет находиться в непрерывном движении под воздействием колебания, взаимодействуя с окружающими атомами, перемещаясь от одного места до другого, способом, который мог бы быть описан только в статистических терминах [3].

В 80-х годах прошлого столетия были теоретически разработаны представления о механизме диффузии. Водород при низких температурах образует зонные состояния и ограничивается, а при более высоких температурах атомы водорода располагаются в определённых междоузлиях.

Когда атом водорода переходит из внешней среды в междоузлие, он становится точечным дефектом и обуславливает релаксацию кристаллической решётки. При переходе водорода из одного междоузолье в другое, ему нужно

преодолеть энергетическое препятствие, которое возникает из-за того, что он сжат окружающими атомами [4].

Поэтому коэффициент диффузии  $D$  подчиняется закону Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $D_0$  - предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  - энергия активации диффузии, наименьшая энергия, которую должен накопить атом, чтобы совершить диффузионный скачок;  $T$  - абсолютная температура;  $k$  - постоянная Больцмана.

Таким образом, при рассмотрении диффузии водорода в металлах, можно прийти к выводу о независимости температуры отношения диффузии различных изотопов водорода. Также в частности, для коэффициента диффузии водорода ( $D_H$ ) и дейтерия ( $D_D$ ):

$$\frac{D_H}{D_D} = 1,41. \quad (2)$$

В металле, где направление водорода не так уж много, можно не учитывать взаимодействие диффундирующих атомов водорода, соседние междоузлия не заняты атомами водорода, поэтому механизм диффузии представляет собой последовательное пересечение междоузлий соответствующего вида. В первом законе Фика, указано, что для разбавленных растворов выполняется, если единственной движущей силой является градиент концентрации. Другим примером движущей силы является неоднородная деформация кристалла, которая может привести к восходящей диффузии, когда результирующий поток направлен в область больших концентраций внедрённых атомов водорода. Неоднородное упругое поле может быть создано и самими атомами водорода и также повлиять на их распределение [4].

При немалых концентрациях водорода, кроме факта занятости междоузлий, становится заметной роль межатомного взаимодействия Н-Н. Методом присоединённых плоских волн можно получить значение энергии связи двух атомов водорода друг с другом в вольфраме 0,02 эВ, при этом равновесное расстояние между атомами водорода равна 2,22 А. Учёт взаимодействия Н-Н приводит к выявлению зависимости коэффициента диффузии от концентрации водорода и особенностей распределения внедрённых атомов водорода по междоузлиям разного вида [5].

### 1.3 Методы очистки мембран

Все методы очистки можно разделить на физические и химические. При физических методах загрязнения удаляются простым растворением, отжигом, обработкой поверхности ускоренными до больших энергий ионами инертных газов. Химическая обработка проводится также при изготовлении структур без проведения предварительных операций.

В соответствии с применяемыми средствами, очистку делят на жидкостную и сухую.

Жидкостная очистка выполняется органическими - растворителями; разнообразными составами, содержащими щелочи, кислоты, пероксид, и другие реактивы, водой. Подобрать жидкое средство весьма сложная процедура, поэтому жидкостная очистка включает ряд последовательных операций. Нерастворимые в воде органические жировые загрязнения делают поверхность гидрофобной, то есть плохо смачиваемой водой и большинством растворов.

Сухая очистка применяется на этапе формирования элементов и межэлементных соединений микросхем и выполняется непосредственно перед проведением ответственных технологических процессов (например, напыление пленок, литография), то есть проводится в одном оборудовании, с последующей обработкой.



Методы сухой очистки исключают необходимость применения дорогостоящих и опасных в работе жидких реактивов, а также проблемы межоперационного хранения подложек, которые являются немаловажными при использовании жидких средств очистки.

Также процессы сухой очистки более управляемы и легче поддаются автоматизации.

В тех случаях, когда загрязнения нельзя удалить физическими методами, применяют химические методы, при которых загрязнения удаляют: их замещением легко удаляемыми веществами, переводом в легко растворимые комплексные соединения или травлением подложек. Травление сопровождается удалением поверхностного слоя вместе с имеющимися на поверхности загрязнениями.

## 2 Взаимодействие палладия с водородом

### 2.1 Кинетика процесса водородопроницаемости

Процесс проникновения водорода можно разделить на следующие этапы:

- адсорбция загрязненного примесями водорода на поверхности мембраны;
- поглощение молекул водорода палладиевым сплавом;
- диссоциация молекул водорода на атомы;
- ионизация атома водорода с образованием протона и электрона, которые растворяются в поверхностном слое палладиевой мембраны;
- диффузия протонов и электронов через толщу мембраны в сторону чистого водорода;
- рекомбинация протонов и электронов на поверхности мембраны со стороны чистого водорода с образованием атомов водорода;
- десорбция молекул водорода с палладиевой мембраны в поток чистого водорода.

Множество факторов влияют на сам процесс проникновения водорода в металл. К этим факторам относятся: свойство поверхности, геометрическая форма, температура среды, время и окружающий металл. Отождествление скорости диффузии со скоростью проникновения является законным на том основании, что диффузия является наиболее медленной из всех этапов, составляющий процесс проникновения водорода через металл [6].

Процесс проникновения водорода в структуру металла вызывает водородную хрупкость, которая характеризуется резким снижением прочности металла. Водородная хрупкость вызывается, с одной стороны, реакциями обезуглероживания стали за счет восстановления цементита водородом с образованием железа, а с другой - образованием по границам зерен металла паров воды и метана, которые создают в толще металла значительное давление. Такое давление и уменьшение объема металла может вызвать появление

многочисленных микротрещин, которые в итоге снижают механическую прочность металла [7, 8].

## 2.2 Электрические характеристики палладийсодержащих мембран

При использовании мембран из чистого палладия при температуре ниже 300 °С, металл становится хрупким из-за изменений состояния решетки, вызванных растворенным водородом: переходы между  $\alpha$ -фазой и  $\beta$ -фазой приводят к деформации решетки после нескольких циклов изменения температуры [9]. Поскольку палладий является дорогостоящим материалом, а его водородопроницаемость обычно обратно пропорциональна толщине плёнки [10], палладиевые мембраны должны быть достаточно тонкими для обеспечения высокой водородопроницаемости. Обычно палладиевые мембраны, производимые методом холодной прокатки имеют толщину не менее 25 мкм, её достаточно для пропускания необходимого количества водорода. При уменьшении толщины образуются дефекты: поры, микротрещины, интерметаллическая диффузия между подложкой и мембраной [11 - 13]. Таким образом, необходимо соблюдать баланс между характеристиками палладиевой мембраны и её толщиной. Сплавы палладия с металлами с изоморфной ему решеткой (Ni, Co, Fe, Ag, Au, Cu) кристаллизуются с образованием непрерывных твердых растворов.

Легирующие элементы с гексагональной структурой сильнее упрочняют палладий, но также сильнее понижают его пластичность, чем металлы с кубической структурой [14, 15]. Большое значение при изготовлении сплавов имеет чистота палладия по газообразующим примесям. Так как палладий склонен к внутреннему окислению и образованию 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 [9]. Сплавы палладия, чистые по примесям внедрения,

сохраняют хорошую пластичность, что позволяет методом холодной прокатки с промежуточным вакуумным отжигом получать фольгу и трубки микронных размеров [14 - 16]

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 фазового гидридного перехода и коэффициент проницаемости водорода по отношению к чистому палладию [16, 17]

Добавки меди приводят к падению водородопроницаемости, однако в области концентраций 39 - 43 % меди, при 600 °С в твердом состоянии наблюдается образование упорядоченных структур и имеет место скачок проницаемости. Сильно возрастает водородопроницаемость при легировании палладия свинцом (табл. 1) при этом упрочняя материал и незначительно снижая пластичность. Максимальной водородопроницаемостью обладают сплав с 8 % Pb. Как видно из таблицы, водородопроницаемость сплавов Pd-40Cu и Pd-8Pb превышает водородопроницаемость промышленного сплава В<sub>1</sub> в интервале температур 300 - 600 °С [9, 16]

Таблица 1 - Удельная водородопроницаемость через мембраны из различных сплавов, м<sup>3</sup> / (м<sup>2</sup> · ч · МПа · 0,5) [9].

Сплав, % (масс.) легирующих элементов	Температура, °С					
	350	400	450	500	550	600
Pd-6In-0,5Ru	1,03	1,23	1,50	1,71	1,88	2,21
Pd-5Pb	1,35	1,63	1,70	1,90	2,30	2,50
Pd-8Pb	1,60	1,80	2,10	2,30	2,50	2,70
Pd-16Pb	1,40	1,50	1,98	2,20	2,40	2,50
Pb-20Pb	1,21	1,30	1,48	1,71	1,90	2,05
Pd-40Cu	1,60	1,70	2,00	2,30	2,90	3,20

Самарий оказывает максимальное упрочняющее действие при сохранении пластичности, близкой к пластичности чистого палладия. Во всем интервале твердых растворов (до 11,3 % самария) сохраняется пластичность, близкая к чистому палладию, а прочность по сравнению с палладием возрастает в 4 и 4,5 раза [18]. Механические характеристики сплавов Pd-Sm почти не зависят от температуры, при 200 °С происходит незначительное снижение прочности и пластичности сплавов [16, 19]. Использованию сплавов самария с палладием препятствует их повышенная окисляемость. Сплавы палладия с лютецием (оптимальный состав 8 % Lu) высокопроницаемы для водорода, технологичны, обладают коррозионной стойкостью и могут служить основой для создания фильтрующих элементов. Недостатком является высокая стоимость лютеция [16].

Водородопроницаемость сплавов палладия с иттрием по сравнению со сплавом Pd-23Ag в 2–3 раза выше, нестабильность их работы в атмосфере водорода преодолевается введением добавок металла VIII группы, что делает сплавы Pd-Y-MVIII перспективными материалами мембран [16, 20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании описанных результатов можно сделать следующие выводы:

- 1 изучена литература о свойствах и процессе водородопроницаемости;
- 2 определены коэффициенты диффузии водорода;
- 3 плотность потока зависит от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны с модифицированной поверхностью, доказывая то, что скорость проникновения водорода лимитируется диссоциацией водорода на входной поверхности мембраны;
- 4 найдено, что легирование палладия влияет на диффузию водорода внутри мембраны, на скорость растворения и выделения атомов водорода, на рекомбинацию и диссоциацию молекул, на адсорбцию и десорбцию.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Гельд П.В. Водород в металлах и сплавах / П.В. Гельд, Р.А. Рябов. М: Металлургия, 1974. – 272 с.
- 2 Агеев В.Н. Взаимодействие водорода с металлами / В.Н. Агеев, И.Н. Бекман, О.П. Бурмистрова и др. М: Наука, 1987. – 296 с.
- 3 Гапонцев А.В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах / А.В. Гапонцев, В.В. Кондратьев // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – № 10. – С. 1107–1129.
- 4 Никулин В.К. Теория растворения и диффузии водорода в металлах / В.К. Никулин, Н.Д. Потехина // Журнал физической химии. – 1980. – Т. 9. – № 11. – С. 2751–2756.
- 5 Шьюмон П.Н. Диффузия в твердых телах / П.Н. Шьюмон. М: Металлургия, 1966. – 195 с.
- 6 Байчток Ю.К. О лимитирующей стадии проницаемости водорода через мембраны из палладиевых сплавов / Ю.К. Байчток, Ю.А. Соколинский, М.Б. Айзенбуд // Журнал физической химии. – 1976. – Т. 50. – № 6. – С. 1543–1546.
- 7 Максимов Е.Г. Водород в металлах / Е.Г. Максимов, О.А. Панкратов // Успехи физических наук. – 1999. – Т. 116. – № 3. – С. 385–410.
- 8 Баранов М.А. Атомные механизмы развития микротрещины в чистых ГЦК и ОЦК металлах и с примесью водорода / М.А. Баранов, А.Ю. Дроздов, В.Г. Чудинов и др. // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – № 4. – С. 46–51.
- 9 Бурханов Г.С. Сплавы палладия для водородной энергетики / Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина и др. // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 9. – № 4. – С. 36–40.
- 10 Shu J. Catalytic palladium-based membrane reactors: a review / J. Shu, В.Р.А. Grandjean, A. Van Neste et al. // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1991. – V. 69. – P. 1036–1060.

11 Amandussom H. Hydrogen permeation through surface modified Pd and PdAg membranes / H. Amandussom, L.G. Ekedahl, H. Dannetun // Journal of Membrane Science. – 2001. – V. 193. – № 1. – P. 35–47.

12 Peters T.A. Thin Pd-23 % Ag / stainless steel composite membranes: long-term stability, life-time estimation and post-process characterization / T.A. Peters, W.M. Tucho, A. Ramachandran et al. // Journal of Membrane Science. – 2009. – V. 326. – № 2. – P. 572–581.

13 Elkina I.B. Hydrogen transport in palladium membranes / I.B. Elkina, J.H. Meldon // Desalination. – 2002. – V. 147. – № 1–3. – P. 445–448.

14 Савицкий Е.М. Металловедение платиновых металлов / Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, Н.Б. Горина и др. М: Metallurgia, 1975. – 278 с.

15 Савицкий Е.М. Благородные металлы. Справочник. Т. 1. / Е.М. Савицкий. М: Metallurgia, 1984. – 592 с.

16 Петриев И.С. Структура и газораздельные свойства мембран на основе палладий-серебряных пленок / И.С. Петриев. Нальчик, 2016. – 119 с.

17 Мищенко А.П. Металлы и сплавы как мембранные катализаторы / А.П. Мищенко. М: Наука, 1981. – 118 с.

18 Аверцева И.Н. Высокочистый водород - процессы получения и использования. / И.Н. Аверцева, Н.Р. Рошан, А.П. Мищенко. Свердловск: Ур. Отд. АН СССР, 1989. – 187 с.

19 Вершина А.К. Ионно-плазменные защитно-декоративные покрытия / А.К. Вершина, В.А. Агеев // Гомель: ИММС НАНБ. – 2001. – Т. 23. – № 6. – С. 24–48.

20 Burkhanov G.S., Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures / G.S. Burkhanov, N.B. Gorina, N.B. Kolchugina et al. // Platinum Metals Review. – 2011. – V. 55. – № 1. – P. 3–12.