МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Петриев Илья Сергеевич

СТРУКТУРА И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫХ ПЛЕНОК

01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель, кандидат физико-математических наук, профессор Барышев Михаил Геннадьевич

Содержание

	ВВЕДЕНИЕ 4				
Глава 1. Аналитический обзор9					
1.1	Водородопроницаемые металлические мембраны				
1.1.1	Перенос водорода через металлические мембраны				
1.1.2	Механизм хемосорбции водорода с металлами12				
1.1.3	Диффузия водорода в металлах17				
1.1.4	Взаимодействие палладия с водородом				
1.1.5	Свойства легированных палладиевых мембран				
1.1.6	Водородопроницаемые Pd-Ag мембраны				
1.2	Кинетика процесса водородопроницаемости				
1.2.1	Механизм процесса водородопроницаемости				
1.2.2	Кинетика поверхностных процессов				
1.3	Методы получения тонких пленок из металлических сплавов37				
1.3.1	Метод электротермического напыления				
1.3.2	Метод магнетронного напыления				
1.3.3	Применение МРС для получения тонких палладий содержащих				
пленс	ок41				
1.4	Методы модифицирования поверхности водородопроницаемых				
мембран 42					
1.5	.5 Применение модифицированных мембран для разделения изотопов				
водорода					
Выводы по главе 145					
	Глава 2. Методики получения и исследования водородопроницаемых				
мембј	ран				
2.1.	Методики получения палладий содержащих мембран47				
2.1.1	Метод электротермического напыления50				
2.1.2	Метод магнетронного напыления51				
2.2	Модифицирование поверхности пленок55				
2.2.1	.2.1 Осаждение мелкодисперсного палладия химическим				
восстановлением из водного раствора соли55					

2.2.2	Электролитическое осаждение мелкодисперсного палладия из
водно	ого раствора H_2PdCl_4
2.2.3	Метод магнетронного напыления пленок сплавов с последующим
дифф	узионным отжигом и травлением56
2.3	Исследование поверхности, состава и свойств образцов
2.4	Исследование водородопроницаемости мембран
2.5	Рентгенодифракционный анализ66
Выво	ды по главе 2
	Глава 3. Результаты и их обсуждение 69
3.1	Получение палладий-серебряных пленок
3.1.1	Метод электротермического напыления [73, 74]69
3.1.2	Магнетронное напыление74
3.2	Модифицирование поверхности пленок [151, 152]79
3.2.1	Осаждение мелкодисперсного палладия химическим восстановлением
ИЗ ВО,	дного раствора соли79
3.2.2	Осаждение мелкодисперсного палладия электролитическим
восст	ановлением из водного раствора соли
3.2.3	Модифицирование палладия методом магнетронного напыления с
после	едующим диффузионным отжигом и травлением
3.2.4	Сравнение методов модифицирования
3.3	Результаты рентгенофазового исследования
3.4	Водородопроницаемость палладий-серебряных пленок91
3.5	Зависимость водородопроницаемости от температуры96
3.6	Сравнение с имеющимися аналогами и возможность практического
прим	енения
Выво	ды по главе 3100
Осно	вные результаты и выводы101
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 102

введение

Актуальность проблемы.

Актуальной задачей развития альтернативной энергетики является разработка кислородно-водородного топливного элемента, работающего при низких (20-100 °C) температурах. Основой большинства использующихся материалов для создания водородного электрода являются палладий и его сплавы, которые применяют для получения мембран, способных пропускать газообразный водород [1]. Такие мембраны имеют рабочие температуры в интервале 200-800 °C, так как в первую очередь предназначены для разделения высокотемпературных водородных смесей, получаемых пирогенетическими ИЗ органических методами водородосодержащих топлив. Из-за их высокой проницаемости и селективности по сравнению с другими материалами, металлические водородопроводящие мембраны при высоких температурах остаются предметом интенсивных исследований. 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.

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 [3]. Наиболее хорошо изученными материалами 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 механически устойчивы, проницаемость водорода, что позволяет изготавливать тонкие пленки (до 1 мкм) [8].

Предложенные нами материалы являются одними из наиболее подходящих для разработки кислородно-водородного топливного элемента с цельнометаллическим палладий содержащим водородопроницаемым водородным электродом, работающих при низких (20-100 °C) температурах.

Также известно, что при 25 °C равновесное давление D_2 над Pd в 6 раз выше, чем для H_2 , поэтому при абсорбции водорода в палладии происходит обогащение газовой фазы дейтерием, которое с ростом температуры уменьшается [9]. Поэтому эти мембраны являются перспективным материалом для разделения изотопов водорода [10].

Целью работы было получение устойчивых к длительному использованию палладий содержащих пленок, способных пропускать водород при низких температурах.

Поставленная цель достигалась в результате решения следующих задач:

1. Разработка способа магнетронного напыления пленок металлических сплавов.

2. Разработка способов модификации поверхности палладий содержащих мембран путем формирования на их поверхности высокодисперсного слоя палладиевого переносчика водорода.

 Получение из палладия и серебра мембран, способных пропускать водород при температуре 20-90 °С и обладающих малой склонностью к дилатации.

5

4. Определение кинетических характеристик и механизма процесса транспорта водорода через пленки сплава Pd-23 % Ag при температуре 20-90 °C и давлении 0,1-0,6 МПа.

Научная новизна:

1. Впервые разработана составная мишень для магнетронного напыления тонких пленок с использованием чистых компонентов напыляемых металлов – пластинок серебра и палладия с различным соотношением их площадей и с ее помощью созданы образцы мембран гладких палладий-серебряных пленок.

2. Разработан новый способ нанесения на поверхность палладия адгезионнопрочного, стабильного, каталитически активного покрытия, обеспечивающего ускорение хемосорбционных процессов на поверхности палладиевой мембраны, приводящих к интенсификации транспорта водорода через мембрану при температуре 20-90 °C.

3. Предложен новый способ интенсификации транспорта водорода через палладий-серебряные мембраны, работающие при температуре 20-90 °C и давлении 0,1-0,6 МПа и пропускающие водород в SLR (surface limited regime) режиме, посредством нанесения слоя из частиц палладия нанометрового размера.

4. Впервые получены образцы палладий-серебряных мембран, обладающие плотностью потока водорода до 3,36·10⁻¹ моль/(с*м²) при температуре 20-90 °C и давлении 0,1-0,6 МПа.

Достоверность и обоснованность. Результаты диссертационной работы, ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на согласованности экспериментальных данных, полученных различными физико-химическими методами, а также анализе литературных данных в изучаемой и смежных областях исследований. Основные результаты работы обсуждались на лабораторных семинарах, опубликованы в рецензируемых

журналах, защищены патентами и представлялись на российских и международных конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Состав пленок, получаемых способом магнетронного напыления металлов с различным соотношением площадей пластинок напыляемых компонентов, находится в корреляционной зависимости от состава мишени.

 Плотность потока водорода линейно зависит от избыточного давления водорода на входной стороне палладий-серебряной мембраны с модифицированной поверхностью.

 Газодиффузионная мембрана из палладия и серебра обладает высокой (до 3,36·10⁻¹ моль/(с*м²)) проницаемостью по водороду при температуре 20-90 °C и давлении 0,1-0,6 МПа, малой склонностью к дилатации.

4. Значения кинетических характеристик процесса водородопроницаемости указывают на то, что хемосорбция является лимитирующей стадией процесса транспорта водорода через полученную нами мембрану.

Практическая ценность работы. Разработанный способ активации палладиевых мембран позволяет более чем на порядок увеличить скорость переноса водорода при рабочей температуре 20-90 °C. Активированные наноструктурированным слоем палладиевого переносчика палладиевые мембраны могут быть использованы в топливных элементах с водородным анодом, процессах выделения водорода из газовых водородосодержащих смесей, в процессах получения сверхчистого водорода в мембранных гетерогенно-каталитических реакторах, а так же в процессах разделения изотопов водорода, в том числе в установках по получению воды с пониженным содержанием дейтерия.

Апробация работы. Результаты работы доложены на международных и российских конференциях: XVII Международная научно-практическая конференция «Инновационное развитие: физико-математические и

науки», Москва (2015); XXX Международная научнотехнические практическая конференция «Естественные и математические науки в мире», Новосибирск (2015); Х Международная научносовременном практическая конференция «Научное пространство Европы», Варшава (2014); Всероссийская научно-практическая конференция «Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий», Краснодар (2015); Пятый Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP & PT), г. Нальчик – г. Грозный – г. Ростов-на-Дону - п. Южный (2015). Получены следующие награды: Международный фестиваль инноваций, знаний и изобретательства "Tesla Fest-2014", г. Нови-Сад (Сербия), золотая медаль, 2014, Grand Prix "Europe France Inventeurs", г. Тур, Франция, золотая медаль, 2015, Международная выставка изобретений «Egypt Event», г. Каир, Египет, золотая медаль, 2016.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 14 научных трудах. Число публикаций в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, составляет 4, а так же 4 патента на изобретение РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения. Содержит 117 страниц текста, включая 26 рисунков, 16 таблиц и списка цитируемой литературы из 161 наименований.

Личный вклад автора. Приведенные в диссертационной работе основные результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Цели и задачи были сформулированы совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций проводилась совместно с соавторами.

Исследование выполнено в рамках Программы Стратегического развития КубГУ, проект № 12/5 с-1.2, Программы развития деятельности студенческих объединений КубГУ, проект № 2.

Глава 1. Аналитический обзор

1.1 Водородопроницаемые металлические мембраны

1.1.1 Перенос водорода через металлические мембраны.

Разделительные процессы, базирующиеся на мембранных технологиях, приобретают все большее значение из-за модульности мембран и их энергоэффективности. Используемые для пропускания водорода мембраны делятся на полимерные и неорганические. Последние, в свою очередь, делятся на плотные (dense) и пористые мембраны [11].

Многие металлы, как активные (например, титан, ниобий, ванадий, цирконий), так и благородные (палладий и его сплавы) обладают высокой проницаемостью по водороду и могут использоваться в качестве плотных мембран [12]. Данные о свойствах различных мембран представлены в таблице 1.

Металлические мембраны объектом являлись обширных исследований [7] по причине их лучшей проницаемости и селективности по сравнению с мембранами из других материалов. Одной из главных технологических задач при производстве металлических мембран является производство очень тонких бездефектных мембран. В случае металлических мембран необходимость минимизации толщины вызвана природой переноса через них водорода. При диффузионном ограничении общего переноса водорода поток водорода обратно пропорционален толщине мембраны: двукратное снижение толщины мембраны приводит к двукратному возрастанию потока водорода. В заданном процессе с фиксированной скоростью получения водорода удвоение потока позволит в два раза сократить площадь используемых мембран. Следовательно, двукратное уменьшение толщины мембраны приводит к снижению используемого количества металла не в два, а в четыре раза. В том случае, когда стоимость мембран в основном определяется стоимостью материалов, как это происходит для мембран на основе палладия, зависимость стоимости от квадрата толщины представляет собой серьезный аргумент для поиска новых способов снижения толщины.

Таблица 1 - Свойства некоторых мембран, используемых для получения водорода методом газоразделения [13-15].

	Тип мембраны					
Свойства	Из плотного	з плотного Из пористой		Из пористого		
	полимера	керамики	кие	углерода		
Рабочая	<100	200-600	200-600	500-900		
температура, °С						
Селективность	5-500	10-5000	>1000	10-1000		
по отношению						
к водороду						
Поток водорода,	0,1-1	60-300	100-1000	10-200		
10^{-3} моль/(м ² *с)						
при разнице						
давлений 101						
кПа						
Проблемы	набухание,	водяной пар	охрупчива-	хрупкие,		
стабильности	спрессовы-		ние	неустойчивы		
	вание			В		
				окислитель-		
				ной среде		
Проблемы	HCl,	нет	H_2S ,	сильно		
отравления	SO_x		HCl,	адсорбирую		
			СО	щиеся пары		
Механизм	растворение	молекуляр-	растворение	молекулярные		
переноса	диффузия	ные сита	диффузия	сита		

Из всех материалов мембран палладиевые сплавы обладают наивысшей проницаемостью по отношению к водороду, а также показывают практически бесконечную селективность [15-18].

Мембраны на основе палладия наиболее часто применяются для получения водорода и высокочистого водорода из газовых примесей для дальнейшего использования в различных приложениях [19, 20].

Проникновение H₂ через сплошную палладиевую мембрану происходит в ходе процесса растворения-диффузии [21]. Поскольку процесс адсорбции водорода на поверхность металла приводит к его диссоциации, этот процесс также иногда называют реакционным или каталитическим растворением-диффузией [22].

Перенос водорода через мембрану в системе $H_2(p_1) | Pd | H_2(p_2)$, где давление водорода $p_1 > p_2$, может быть разделен на 7 стадий [23, 24]:

1. Физическая адсорбция молекулярного водорода на контактной поверхности мембраны.

2. Диссоциативная хемосорбция атомарного водорода.

3. Переход адсорбированных атомов в абсорбированное состояние.

4. Диффузия протонов в объеме мембраны.

5. Переход абсорбированного водорода в адсорбированное состояние.

6. Рекомбинация атомарного водорода.

7. Десорбция молекулярного водорода с диффузионной поверхности мембраны.

Если экстракция водорода из металла на диффузионной стороне осуществляется электрохимическим способом стадии 6, 7 заменяет стадия электрохимического окисления водорода.

Роль каждой из этих стадий в зависимости от внешних условий может изменяться, при этом определяющей является наиболее медленная стадия.

1.1.2 Механизм хемосорбции водорода с металлами

На рис.1 показана потенциальная диаграмма состояния атомов (2Н) и молекул (H₂) водорода вблизи поверхности металла.



Рисунок 1 – Энергетическая диаграмма проникновения водорода через металл. Ер, Qp – энергия активации и теплота физической адсорбции; Ес, Qc – энергия активации и теплота химической адсорбции; Е_s – теплота растворения; Еd – энергия активации диффузии.

Адсорбция газов на поверхности твердого тела является сложным процессом. Возможны многочисленные адсорбционные явления, характеризующиеся различными взаимосвязанными факторами, например природой сил взаимодействия (физическими или химическими), видом соединений газовых молекул или атомов на поверхности (локализованная или нелокализованная адсорбция), подвижностью адсорбированных частиц (неподвижный подвижный адсорбат), образованного ИЛИ ВИДОМ адсорбционного (моноили полислой) И, наконец. природой слоя поверхности ПО отношению активным адсорбционным центрам К (гомогенная или гетерогенная). Возможны два типа связанных состояний водорода на поверхности, которые соответствуют физической и химической адсорбции [25].

В состоянии сорбции молекулы связаны с поверхностью слабыми силами Ван-дер-Ваальса или дисперсионными силами. При этом молекулы не связаны с определенными местами поверхности, они двигаются по ней и могут образовывать большое число молекулярных слоев. Теплота адсорбции мала и составляет не более 10-15 кДж/моль [10].

При хемосорбции адсорбированные молекулы связаны химическими силами с атомами поверхности твердого тела, что объясняется тем, что валентность атомов на поверхности не полностью насыщена. Поэтому можно говорить о химическом взаимодействии между газовыми молекулами и атомами на поверхности металла, которое приводит к диссоциации или разрушению газовой молекулы, при этом адсорбция имеет большой тепловой эффект (до 800 кДж/моль) [10].

Переход от физического адсорбированного к хемосорбированному состоянию в большинстве случаев происходит только на специальных местах поверхности – активных центрах, которыми являются углы и грани кристаллитов, а также дефекты решетки (точечные, границы зерен, дислокации).

При приближении молекулы к поверхности она может оказаться слабосвязанной в состоянии физической адсорбции. При дальнейшем приближении к поверхности ее энергия резко возрастает, однако за счет диссоциации, оба атома могут оказаться связанными в состоянии химической адсорбции. Энергия, необходимая для диссоциации вблизи поверхности – энергия активации хемосорбции – существенно меньше, чем энергия диссоциации в газе.

Проникновение водорода под поверхность через слой атомов металла затруднено и связано с преодолением потенциального барьера. Потенциальная энергия атома в металле может быть как больше, так и меньше, чем в газе, соответственно теплота растворения может быть положительной и отрицательной. В первом случае растворение происходит эндотермически, во втором случае – экзотермически.

Большинство переходных металлов способны хемосорбировать водород на своей поверхности, при этом в отличие от наблюдающейся при 20° К адсорбции молекулярного водорода происходит сорбция атомов. Обычно равновесие устанавливается с большой скоростью даже при комнатной температуре из-за малой величины энергии активации. Сорбированные атомы могут независимо друг от друга перемещаться на поверхности путем поверхностной диффузии и в совокупности они ведут себя как «двумерный газ».

При переходе газа в металл или сплав молекулы водорода адсорбируются и диссоциируют на атомы. Затем адсорбированные поверхностью атомы газа распространяются по объему металла или сплава, то есть концентрация растворенного газа выравнивается путем диффузии.

Растворяясь в твердых металлах в атомарном состоянии, водород образует твердые растворы. Растворимость газов пропорциональна квадратному корню из их давления и увеличивается с повышением температуры (закон Сивертса) [26]:

 $[H_2] = k p_{H_2},$

k – постоянная величина, зависящая от температуры, p(H₂) – парциальное давление водорода.

Равновесные концентрации водорода в эндотермически абсорбирующих металлах при комнатных температурах очень малы

(атомное отношение H/Me колеблется между 10⁻⁶ и 10⁻¹⁰), но растут при повышении температуры:

$$\frac{\nu(H)}{\nu(M)} = L_0 \sqrt{p_{H_2}} \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right),$$

Q_S – теплота растворения.

В экзотермически абсорбирующих металлах водород, прежде всего экзотермически растворяется в гомогенной металлической фазе. После достижения некоторой определенной предельной концентрации образуется так называемый металлоподобный гидрид с одной или несколькими рентгенографическими идентифицируемыми гидридными фазами. Эти гидриды имеют по большей части приблизительно стехиометрический состав, но одновременно также сравнительно большую фазовую ширину, разлагаются при нагревании. Давление разложения является функцией температуры:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Q_S}{RT}\right)$$

Металл и гидрид отличаются друг от друга по плотности, а часто и по типу кристаллической решетки. Поэтому при перестройке решетки, происходящей при образовании гидридов, в структуре металла возникают сильные внутренние напряжения. Например, на палладии при этом появляются коробление, трещины и щели.

В противоположность явлениям, происходящим при образовании гидридов, при экзотермическом растворении водорода в гомогенной металлической фазе непрерывное расширение решетки в сильной степени может быть скомпенсировано эластичностью металлической структуры. В ряду сплавов палладия и серебра путем повышения концентрации серебра можно все в большей и большей степени уменьшать концентрацию фазы βгидрида, пока при 25 % серебра она полностью не исчезнет. Тогда можно наблюдать одно только растворение водорода в гомогенной металлической фазе. Пробы из этого сплава даже при большем содержании водорода остаются механически устойчивыми и пригодными.

Общим для систем металл – водород является кинетическое торможение достижения равновесия при температуре ниже 200°С, причиной чего является замедление перехода водорода через металлическую поверхность [27]. Реакция газообразного водорода с компактным образцом палладия протекает тем скорее, чем больше трещин молекулярного размера имеется на образце [28].

Газообразный водород в трещины размером менее 10 нм путем газокинетической диффузии практически проникать не может, однако возможна поверхностная диффузия атомарно адсорбированного водорода. Внутри такой щели хемосорбированный атом постепенно переходит в состояние атома, растворенного в решетке. Таким образом, устраняется прямой переход через границу фазы с его высокой энергией активации, Трещина может формально описываться как «активное место» при «катализе» обычно кинетически заторможенной реакции на границе фаз.

При поверхностной диффузии внутри щели изменяется не только потенциальная энергия водородного атома, но и его подвижность. Энергия активации поверхностной диффузии по мере того, как расстояние между трещины приближается к значению постоянной решетки, стенками постепенно приближается к энергии активации диффузии в твердых зернах. Энергия активации для перехода через стенки трещины, наоборот, уменьшается. Наконец, когда трещина сужается до нормального для решетки расстояния между плоскостями, она становится равной энергии хемосорбирующей диффузии. При сближении активации водород металлической стенки к поверхности растворяющего водород металла на расстояния, сравнимые с расстояниями между плоскостями решетки, энергия активации перехода водорода через поверхность этого металла Порошкообразные хемосорбирующие исчезает. водород вещества

(например, Fe, Co, Ni, Cu, платиновые металлы и металлоподобные гидриды) при соприкосновении с компактными образцами Pd, Ta или Ti могут значительно ускорять растворение ими водорода при комнатной температуре или делать это растворение вообще возможным [28].

1.1.3 Диффузия водорода в металлах

Коэффициент диффузии определяется выражением [29-32]:

$$D=\frac{\gamma\langle R^2\rangle}{\tau},$$

 $\langle R^2 \rangle$ – средний квадрат длины перемещения диффундирующей частицы за время т, γ – геометрический фактор.

В системе с кубической структурой при едином механизме диффузии последовательные положения равновесия диффундирующей частицы эквивалентны, а длины всех «прыжков» атомов являются одинаковыми – a₀) [31-37] и соответственно:

$$D = \frac{\gamma a_0^2}{\tau} = \gamma a_0^2 \Gamma,$$

Г – частота прыжков.

Квантовые переноса механизмы межузельных атомов рамках моделей зонного движения [38-40] рассматриваются В И некогерентного туннелирования [41] поляронов малого размера. В теории туннелирования поляронов решетка металла представляется не жесткой системой, а системой способной релаксировать вокруг протона, благодаря собственной упругости, обеспечивающей дальнодействующее взаимодействие внутренних атомов. Сопоставление основных выводов квантовомеханических теорий с экспериментальными результатами

показывает, что они не дают свободного от противоречий описания диффузии водорода в металлах, в том числе и в палладии.

Для описания прыжкового переноса водорода используется классическая абсолютных скоростей реакций [42-43],теория модифицированная учетом дискретности энергетических уровней атома водорода [44]. В основе применения теории абсолютных скоростей реакций к процессу диффузии лежит предположение, что в перевальной точке атом подобен активированному комплексу и находится в равновесии с кристаллической решеткой. Частота прыжков диффундирующих атомов пропорциональна скорости распада активированного комплекса kT/h, (h, k – постоянные Планка и Больцмана соответственно) и отношению сумм состояний для систем с диффундирующей частицей соответственно в перевальном (Z[≠]) и равновесном (Z) положениях:

$$\Gamma = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Z^{\neq}}{Z},$$

Коэффициент диффузии определяется выражением:

$$D = \gamma a_0^2 v \cdot e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}},$$

 ΔS^{\neq} и ΔH^{\neq} – стандартные энтропия и энтальпия активации процесса диффузии, v – частота колебаний диффундирующего атома в равновесном положении.

Основным выводом является независимость предэкспоненциального множителя в выражении для вероятности перескока атома из одного устойчивого положения в другое от его массы (m) для металлов с ОЦК решеткой и наличие при высоких температурах такой зависимости (существование изотопного эффекта), пропорциональной 1/m^{1/2} для металлов с ГЦК решеткой.

Атомы водорода в кристаллической решетке твердого тела либо могут находиться в равновесных межузельных положениях, либо быть

захваченными в различного рода дефектах. Водород в дефектах обычно сильно связан, и его транспорт, как правило, затруднен. Поэтому транспорт водорода обычно происходит за счет перемещения между узлами решетки атомов водорода.

Для описания кинетических закономерностей в рамках теории абсолютных скоростей реакций необходимо определение траектории движения частицы. Так как ее энергетический профиль тесно связан с кристаллической структурой металла, следует ожидать существование зависимости коэффициента диффузии атома водорода от трансляционной симметрии кристаллической решетки. В кристаллах кубического типа присутствуют две подрешетки междоузлий, отличающихся глубиной потенциальных ям: окта- и тетраэдрические. Атомы водорода могут занимать междоузлия обоих типов [45]. При этом имеется закономерность в изменении координации в зависимости от радиуса атомов металла. Для Pd предпочтительной является октаэдрическая координация [45, 46] (рис. 2).



Рисунок 2 – Элементарная ячейка ГЦК решетки из атомов 1 с октаэдрическими (2) и тетраэдрическими (3) междоузлиями.

Большие значения коэффициентов диффузии для металлов с ОЦК решеткой по сравнению с металлами с ГЦК решеткой [47] объясняются тем, что в металлах с ОЦК решеткой имеется большее количество междоузлий, следовательно, путь преодолеваемый межузельным атомом при его прыжковом переносе оказывается меньше, а активационный барьер ниже.

1.1.4 Взаимодействие палладия с водородом

Одной ИЗ ГЛАВНЫХ технологических задач при производстве металлических мембран является производство очень тонких бездефектных мембран. Для сохранения достаточной механической прочности мембран из чистого Pd толщина пленки должна составлять более 100 мкм [48]. В случае металлических мембран необходимость минимизации толщины вызвана природой переноса через них водорода. При диффузионном ограничении общего переноса водорода поток водорода обратно пропорционален толщине мембраны: двукратное снижение толщины мембраны приводит к двукратному возрастанию потока водорода. В процессе с фиксированной скоростью получения водорода удвоение потока позволит в два раза сократить площадь используемых мембран. Следовательно, двукратное уменьшение толщины мембраны приводит к снижению используемого количества металла в четыре раза. В том случае, когда стоимость мембран в основном определяется стоимостью материалов, как это происходит для мембран на основе палладия, зависимость стоимости от квадрата толщины представляет собой серьезный аргумент для поиска новых способов снижения толщины.

Принцип использования мембран с тонким селективным слоем, нанесенным на пористую подложку привел к широкому применению

мембранного разделения с начала 1960-х годов, с момента изобретения процесса Лоэб-Сурираджан для получения высокопроизводительных асимметричных обратноосмотических мембран для водоочистки [49]. Для металлических мембран этот принцип был впервые применен в 1984 г. при шоковом напылении LaNi₅ на пористую подложку из нержавеющей стали [50, 51]. Уемия и Кикучи расширили ассортимент плотных металлических мембран тонкими фольгами из палладия и палладиевых сплавов на различных пористых субстратах [52-55]. В качестве подложек наиболее часто используются пористое стекло Vycor (кварцевое стекло), оксид алюминия и нержавеющая сталь.

Несмотря на то, что такой подход позволяет значительно снизить толщину металлической фольги, он обладает рядом недостатков. Для поддержания высокой селективности мембраны и создания бездефектной пленки толщина слоя металла должна значительно (обычно в 2-4 раза) превышать размер самых больших пор субстрата. Это служит гарантией того, что все поверхностные поры заполнены и слой металла на всей поверхности непрерывен. Само по себе это не является большой проблемой, поскольку можно получить как Vycor, так и γ-оксид алюминия с размером пор до 4-5 нм. К сожалению, снижение размера пор приводит к ухудшению адгезии, поскольку слой металла больше не может закрепляться на поверхности по типу якоря [18].

Проблема адгезией осложняется с значительной разницей в коэффициентах теплового расширения керамической подложки И металлической фольги. С этой точки зрения привлекательными для использования являются подложки из пористой нержавеющей стали (ПНС), поскольку их коэффициент теплового расширения близок к таковому для палладия. Тем не менее, ПНС подложки обладают такими недостатками, как диффузия и образование сплава между подложкой и слоем палладия, что снижает проницаемость по отношению к водороду.

21

Влияние данных проблем можно снизить путем создания диффузионного барьера между подложкой и палладиевой фольгой, в качестве которого часто используется TiN покрытие [56]. Кроме сложностей с адгезией, наблюдаемых в случае микропористой поддержки, также существует и более фундаментальная проблема. При снижении порозности подложка сама начинает препятствовать переносу водорода, уменьшая преимущества, достигаемые за счет минимизации толщины мембраны.

Снижение толщины мембраны увеличит поток водорода только в том случае, если перенос водорода лимитируется процессом диффузии через мембрану. При уменьшении толщины мембраны все более вероятным становится то, что лимитирующей стадией станет другой процесс, в частности, какое-либо поверхностное явление, такое, как сорбция или десорбция. Когда это происходит, дальнейшее снижение толщины слоя металла не приведет к возрастанию потока. Для предсказания такого перехода было проведено детализированное моделирование процесса переноса [57]. Моделирование показало, что в случае тонких палладиевых мембран в некоторых режимах работы скорость переноса водорода будет контролироваться десорбцией. К сожалению, поскольку пористая подложка создает дополнительное сопротивление переносу, такой переход для мембраны, состоящей из тонкой палладиевой фольги на подложке, маловероятен.

В работах [58-64] приведены данные о поведении относительно толстых (>100 мкм) палладий-серебряных мембран без подложки, совпадающие при низких температурах с модельными представлениями о переходе в состояние с десорбционными ограничениями. Поскольку толщина таких мембран довольно высока, представляется маловероятным, что скорость переноса водорода ограничивает процесс, отличающийся от диффузии через мембрану.

22

Для производства безподложечных мембран с толщиной порядка одного микрометра или меньшей использовались процессы микротехнологии, разработанные для микроэлектромеханических систем и интегральных схем [58-64], что устраняет пористую подложку и приводит к получению идеальных объектов для тестирования фундаментальных ограничений переноса водорода через металлические мембраны. Тем не менее, систематической характеризации производительности таких мембран не проводилось, что не позволяет определить, было ли достигнуто какоелибо фундаментальное ее ограничение.

Основными характеристиками палладиевых мембран для выделения водорода из газовых смесей являются скорость проникновения водорода через мембрану, ее прочность и стойкость при эксплуатации.

Металлический палладий имеет структуру меди с кубической 0.389019 гранецентрированной элементарной ячейкой (a = HM, пространственная группа Fm3m), ячейку симметрии элементарную составляют 4 атома с расположением в вершинах и в центрах граней ячейки [65].

Локальные концентрации внедренного водорода в системе водородпалладий могут меняться в широком диапазоне: от нуля до одного атома водорода на один атом металла [66-70]. Внедренный водород вызывает локальную деформацию решетки и, как следствие, изменение механических свойств металла, что имеет важное значение для палладиевых мембран, в которых при перемещении водорода наблюдаются значительные различия локальных концентраций атомов водорода.

Диаграмма состояния водород-палладий включает твердый раствор водорода в палладии с отношением концентраций $n(H)/n(Pd) = 0,02 (\alpha-\phi asa)$, так и (β-фазу), где отношение концентраций изменяется от n(H)/n(Pd) = 0,6 до полного насыщения гидрида палладия [71]. В результате сорбции

водорода тип решетки (гранецентрированная кубическая) не меняется, незначительно изменяются параметры элементарной ячейки палладия [72].

В ходе абсорбции водорода палладием в количестве до n(H)/n(Pd) = 0,025-0,03 система остается гомогенной (α-фаза), ее кристаллическая структура представляет собой гранецентрированную кубическую решетку, постоянная которой незначительно возрастает от 0,389019 (чистый палладий) до 0,3894 (граница α-фазы). Дальнейшее увеличение содержания водорода приводит к образованию β-фаз, наблюдается непрерывное изменение параметров кристаллической решетки. При изменении n(H)/n(Pd), система переходит в область гетерогенности.

Область гетерогенности (переход $\alpha \leftrightarrow \beta$) простирается до n(H)/n(Pd) = 0,60, затем система вновь становится гомогенной и представляет собой β фазу, сорбированные атомы водорода находятся в октаэдрических междоузлиях. Параметр элементарной ячейки у β -фазы составляет 0,404 нм. Его изменение при насыщении водородом сопровождается увеличением объема системы с темпом 1,57 мл/моль водорода [66].

Прямые гидридные $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения могут быть обусловлены переохлаждением сплава PdH_x ниже критической температуры или повышением давления водорода выше критического значения. Кинетика прямых гидридных превращений хорошо описывается С-образными изотермическими диаграммами, поскольку образование зародышей новой фазы и коэффициент диффузии водорода в металле обратно пропорциональны изменению температуры или давления водорода [73-79].

Гидридные $\beta \leftrightarrow \alpha$ превращения по своей природе являются обратными $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращениям. Эти превращения инициируются перегревом сплавов PdHx выше критической точки или уменьшением давления водорода ниже критического значения. Однако образование новой фазы и диффузия водорода изменяются пропорционально увеличению температуры/понижению давления. В результате, кинетика обратных гидридных превращений описывается принципиально иными кинетическими диаграммами, соответствующими той ситуации, когда скорость превращения только увеличивается с увеличением термодинамически движущей силы [73-79].

Состоянию с полностью заполненными водородом октаэдрическими междоузлиями соответствует соотношение n(H)/n(Pd) = 1, при этом кристаллическая структура гидрида PdH должна быть аналогична структуре NaC1. Однако данное соотношение не достигается даже при очень высоких давлениях (при давлении водорода 1000 МПа n(H)/n(Pd) = 0,99 [80]). Повышение температуры приводит к сужению зоны гетерогенности и при >300°C существует только α -фаза [81].

Изменение геометрии решетки палладия при абсорбции водорода приводит К водородофазовому наклепу [82-89], вызываемому внутренней пластической деформации возникновением развитием И взаимодействия специфических процессов растворенного водорода, водородосодержащих фаз и гидрируемых дефектов кристаллической структуры. В результате наклепа увеличение содержания водорода в области сосуществования и α- и β-фаз приводит к изменению их субструктуры. Водородофазовый наклеп оказывает существенное влияние на характер распределения и внутреннее строение кристаллов β-фазы в матрице α-фазы и является одной из причин гистерезиса, наблюдающегося в процессе адсорбции и десорбции водорода в области перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$) [90, 91].

1.1.5 Свойства легированных палладиевых мембран

При использовании мембран из чистого палладия при температуре ниже 300 °C, металл становится хрупким из-за изменений состояния

решетки, вызванных растворенным водородом: переходы между α-фазой и β-фазой приводят к деформации решетки после нескольких циклов изменения температуры [2].

Поскольку палладий является дорогостоящим материалом, а его водородопроницаемость обычно обратно пропорциональна толщине плёнки [92], 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 уменьшении толщины образуются дефекты: водорода. При поры, интерметаллическая диффузия микротрещины, между подложкой И мембраной [93-95]. 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 [96, 97].

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 [2]. Сплавы палладия, чистые по примесям внедрения, сохраняют хорошую пластичность, что позволяет методом холодной прокатки с промежуточным вакуумным отжигом получать фольгу и трубки микронных размеров [96, 97].

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. В работе [98] приведены коэффициенты проницаемости некоторых сплавов палладия относительно чистого палладия, представленные в табл. 2.

Таблица 2 – Относительные коэффициенты проницаемости некоторых сплавов палладия при 500 °С [98].

Легирующая добавка	Содержание, %	Р _{сплав} /Р _{палладий}		
	10	1,48		
ceneóno	20	1,65		
сереоро	30	1,78		
	40	1,77		
ролий	5	1,35		
родии	10	0,87		
	5	2,00		
2011070	10	2,17		
501010	15	2,09		
	20	2,00		
платина	10	1,22		
IIJIaTrilla	20	0,56		
рутений	4,5	1,4		

Анализ результатов исследований показывает, что изменение водородопроницаемости при легировании прямо не зависит от изменения параметров решетки палладия. Например, добавки рутения, индия, свинца и редкоземельных металлов увеличивают водородопроницаемость палладиевой фольги, а олово и медь замедляют скорость переноса водорода через мембраны [99].

Добавки меди приводят к падению водородопроницаемости, однако в области концентраций 39-43 % меди, при 600 °C в твердом состоянии наблюдается образование упорядоченных структур и имеет место скачок проницаемости.

Сильно возрастает водородопроницаемость при легировании палладия свинцом (табл. 3) 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 B1 в интервале температур 300–600 °C.

Сплав, % (масс.)	Температура, °С					
легирующих элементов	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

Таблица 3 - Удельная водородопроницаемость через мембраны из различных сплавов, м³/(м²·ч·МПа^{0,5}) [2].

Самарий оказывает максимальное из всех РЗЭ 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 [100]. Механические характеристики сплавов Pd-Sm почти не зависят от температуры, при 200 °C происходит незначительное снижение прочности и пластичности сплавов [101]. 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.

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–M_{VIII} перспективными материалами мембран [102].

1.1.6 Водородопроницаемые Pd-Ag мембраны

Важным свойством легирующих добавок к палладию является возможность образования различных фаз. Если легирующий металл не полностью растворяется в палладии, возможно изменение количества и вида фаз в смеси при изменении состава или температуры. Это существенно усложняет интерпретацию поведения проникающего водорода, так как любое изменение фазы будет создавать структурную неустойчивость для использования мембраны. С этой точки зрения, серебро является идеальным компонентом для легирования палладия. Палладий образует с серебром твердый раствор при любых соотношениях (фазовая диаграмма приведена на рис. 3 [103]).



Рисунок 3 – Фазовая диаграмма системы палладий-серебро [103].

Проницаемость водорода в сплавах палладия с серебром изменяется по экстремальному закону и достигает максимума при содержании серебра 15-25 % [2]. На основе этой системы были разработаны многокомпонентные сплавы серии В, из которых сплав В1 состава (% легирующих элементов): 15Ag, 3Au, 0,6Pt, 0,6Ru, 0,2Al, имеет высокую удельную водородопроницаемость (1,8 м³/(м²·ч·Mпa^{0,5*}) при 600 °C), достаточные прочность и пластичность, низкую дилатацию при работе в атмосфере водорода [104].

Большое количество серебра в сплавах снижает чистоту продиффундировавшего водорода, не позволяет снизить точку росы ниже - 70 °C и отравляет мембрану. Довольно частые отказы в работе капилляров и мембран из сложнолегированного сплава В1 связаны, вероятнее всего, с неравномерным распределением легирующих элементов [2].

Мембрана Pd-23% Ag обладает одним из самых высоких коэффициентов проницаемости водорода [105-108]. Исследование микроструктуры таких мембран показало, что в них практически отсутствуют микротрещины и поры [109, 110].

Гаде и коллегам удалось синтезировать Pd на фольге толщиной до 7,2 мкм. Эта мембрана показала высокую селективность водорода в смеси H₂/N₂. Она также продемонстрировала хорошую стабильность при длительном тестировании [111].

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что несмотря на возможность применения различных легирующих добавок к палладию, улучшающих его механические свойства, наиболее оптимальным материалом для производства водород-проницаемых плотных металлических мембран являются сплавы палладия с серебром.

1.2 Кинетика процесса водородопроницаемости

1.2.1 Механизм процесса водородопроницаемости

Процесс водородопроницаемости состоит из трех основных стадий [112]:

- диссоциация водорода на входной поверхности мембраны,
 протекающая со скоростью v_i,
- диффузия атомарного водорода через мембрану, протекающая со скоростью *v_д*,
- рекомбинация атомов водорода в молекулы на выходной стороне мембраны, протекающая со скоростью v_o.

При условии равновесия между водородом в газовой фазе и атомарным водородом в адсорбированном слое:

$$v_i = k_{\mathcal{A}} p_1 - k_P p_{1A}^2; \tag{1}$$

$$v_o = k_P p_{2A}^2 - k_{\mathcal{A}} p_2; \tag{2}$$

$$v_{\mathcal{A}} = D \frac{k_{S}(p_{1A} - p_{2A})}{h} = D \frac{C_{1} - C_{2}}{h}.$$
(3)

Здесь $k_{\mathcal{I}}$ и k_P – константы скорости диссоциации и рекомбинации,

D – коэффициент диффузии водорода в металле,

 k_S – коэффициент растворимости атомарного водорода в металле,

*p*₁ и *p*₂ – давление молекулярного водорода на входной и выходной поверхностях мембраны,

*p*_{1A} и *p*_{2A} – давление атомарного водорода на входной и выходной поверхностях мембраны,

h – толщина мембраны,

 $C_1 = k_S p_{1A}$, и $C_2 = k_S p_{2A}$ – концентрации растворенного атомного водорода в приповерхностном слое металла на входной и выходной сторонах мембраны.

В стационарных условиях эти скорости равны и соответствуют скорости водородопроницаемости:

$$v = v_i = v_o = v_{\mathcal{A}}.$$

Из уравнений (1) и (2) можно выразить:

$$p_{1A} - p_{2A} = \frac{k_{\mathcal{A}}(p_1 - p_2) - 2v}{k_P(p_{1A} + p_{2A})},$$
$$C_1 - C_2 = \frac{k_S^2}{2k_P C_{cp}} (k_{\mathcal{A}}(p_1 - p_2) - 2v),$$

где $C_{cp} = (C_1 + C_2)/2.$

Подставляя в выражение (3):

$$v = D \frac{k_s^2}{2hk_P C_{cp}} (k_{\mathcal{I}} (p_1 - p_2) - 2v),$$

ИЛИ

$$v = k(p_1 - p_2),$$

rge $k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\partial u \phi}} + \frac{2}{k_{\mathcal{I}}}}, \alpha_{\partial u \phi} = \frac{Dk_S^2 K_p}{2hC_{cp}}, K_p = \frac{k_{\mathcal{I}}}{k_p}.$

Сопротивление процессу массо-передачи водорода через металлическую мембрану складывается из диффузионного (определяемого и «химического» сопротивлений. Диффузионное сопротивление $\alpha_{\pi\mu\phi}$ коэффициентов мембраны δ, диффузии зависит ОТ толщины И растворимости, зависящих ОТ температуры, И OT концентрации растворенного водорода, зависящей от давления.

Если лимитирующей стадией процесса является диффузия, то $k_{\rm d}$ намного больше $\alpha_{{\rm du}\phi}$, и соответственно:

$$k = \alpha_{\partial u\phi} = \frac{Dk_S^2 K_p}{2hC_{cp}}.$$

На поверхности устанавливается равновесие: $v_i = v_o = 0$, соответственно:

$$p_{1A} = \sqrt{K_p p_1},$$

$$p_{2A} = \sqrt{K_p p_2},$$

$$C_{cp} = \frac{k_S \sqrt{K_p}}{2} (\sqrt{p_1} + \sqrt{p_2}),$$

$$k = \frac{Dk_S \sqrt{K_p}}{h(\sqrt{p_1} + \sqrt{p_2})},$$

$$v = \frac{Dk_S \sqrt{K_p}}{h} (\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}),$$

Таким образом, скорость процесса проницаемости пропорциональна квадратному корню давления газообразного водорода, что в целом соответствует уравнению Ричардсона [113] :

$$v = k \left(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2} \right) e^{-\frac{E_A}{RT}}.$$

Если лимитирующей стадией процесса является диссоциация, то k_{d} намного меньше α_{dup} , и соответственно:

$$k = \frac{k_{\mathcal{A}}}{2},$$
$$v = \frac{k_{\mathcal{A}}}{2}(p_1 - p_2).$$

Таким образом, в этом случае скорость проницаемости водорода пропорциональна давлению газообразного водорода.

1.2.2 Кинетика поверхностных процессов

В общем случае адсорбцию необходимо рассматривать как процесс, имеющий энергию активации, но многочисленные исследования [114] показали, что адсорбция на чистой поверхности палладия является безактивационным процессом. Согласно кинетической теории газов поток молекул газа, попадающий на поверхность:

$$I = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}},$$

p - парциальное давление газа, m - масса молекул газа, k_B - постоянная Больцмана, T – температура.

Скорость адсорбции *г*_а равна:

 $r_a = s \times I.$

s – коэффициент прилипания (sticking coefficient), выражающий вероятность того, что конкретная молекула прилипнет к поверхности – отношение числа адсорбированных частиц к числу частиц, поступающих на поверхность из газовой фазы. Он зависит от степени покрытия поверхности частицами, химической природы адсорбирующихся частиц и подложки, температуры газа и подложки, кристаллографической структуры поверхности и угла падения частиц на поверхность. В общем случае:

$$s = \sigma f(\Theta) \exp\left(\frac{-E_{act}}{k_B}T\right),$$

 σ – пространственный множитель (коэффициент конденсации), отвечающий за ориентационные эффекты и за передачу энергии адсорбированных молекул; $f(\Theta)$ – функция, зависящая от покрытия, описывающая вероятность молекулы найти адсорбционное состояние, E_{act} – энергия активациии адсорбции.

Для большинства металлов начальные коэффициенты прилипания водорода при 300 К для относительно гладких граней с низкими индексами, имеют близкие значения в интервале 0,1-0,4 [115-117].

Однако на ступенчатых гранях начальный коэффициент прилипания, как правило, существенно выше, чем на гладких, что является результатом воздействия относительно высокого электрического поля в области ступеней на ориентацию поступающих на поверхность молекул [29].

В переходном состоянии физически адсорбированная молекула может произвести конечное число околоповерхностных скачков И имеет адсорбции. вероятность локализоваться на месте, доступном ДЛЯ Коэффициент прилипания равен:

$$s = \frac{s_0}{\left[1 + \zeta \left(\frac{1}{\Theta_{00}} - 1\right)\right]}.$$

 θ_{00} – доля свободных мест с незаполненным ближайшим соседним местом, необходимым для диссоциативной адсорбции, S₀ – коэффициент прилипания при нулевой степени заполнения, при равной 0 энергии активации равен 1, ζ – константа, зависящая от вероятности адсорбции и десорбции на пустых и занятых местах. В пределе при ζ =1 и энергии взаимодействия между адсорбированными атомами водорода w = 0 уравнение переходит в уравнение:

$$s = s_0 (1 - \Theta)^2.$$

Скорость перехода водорода с поверхности в объем металла является произведением поверхностной концентрации водорода, вероятности успешного перехода через энергетический барьер к месту в объеме металла, и вероятности того, что это место металла будет свободно:

$$v = N_S \Theta v_0 e^{\frac{-E_{s-b}}{RT}(1-\chi)}$$

Вероятность успешного преодоления энергетического барьера выражается как активационный процесс с предэкспоненциальным фактором v0 и энергией активации перехода с поверхности в объем E_{s-b} . Энергия активации может быть рассчитана из разницы энтальпии адсорбции и энтальпии растворения. Вероятность встречи свободного участка равна (1- χ), где χ – отношение количества атомов водорода к количеству атомов палладия в объеме металла, прилежащем к поверхности металла.

Поскольку на один атом палладия приходится одна октаэдрическая вакансия, это отношение атомов является также долей всех мест, занятых водородом. Произведение концентрации поверхностных мест (N_S) и степени заполнения поверхности – это концентрация атомов водорода на поверхности. Константа N_S – это поверхностная концентрация (моль/м²) атомов палладия, рассчитываемая по уравнению:
$$N_S = \frac{\sqrt[3]{N_b^2}}{\sqrt[3]{N_A}},$$

где N_b – концентрация мест в объеме палладия (измеряемая в моль/м³), N_A – число Авогадро (6,02·10²³ 1/моль).

Это уравнение справедливо для количества мест любой двумерной плоскости внутри металла, как поверхностной, так и находящейся в объеме.

Шероховатость поверхности – один из факторов, который может влиять на проницаемость водорода через твердотельные перегородки. Математическое описание проницаемости через мембраны обычно основывается на решении одномерной задачи диффузии с граничными абсорбции десорбции. условиями, учитывающими процессы И Шероховатость можно учесть, если ввести параметр:

$$\sigma = \frac{S}{S_0} ,$$

S – действительная площадь поверхности мембраны,

S₀ – геометрическая площадь поверхности.

1.3 Методы получения тонких пленок из металлических сплавов

Для нанесения тонких плёнок и покрытий применяют различные методы, большинство из которых основано на использовании жидких сред и термических процессов при давлении газов порядка атмосферного. Особое место в технологии плёнок и покрытий принадлежат методам физического осаждения в вакууме (physical vapor deposition или PVD). Здесь под вакуумом подразумевается разреженный газ при давлении не более 10 Па. Эти методы выгодно отличаются от остальных по управляемости и

воспроизводимости результатов, низкому уровню привносимых загрязнений, возможности нанесения материалов сложного состава с практически любой структурой. Данные технологии обеспечивают наносимых стойкость повышенную адгезию слоев К подложке, К механическим воздействиям коррозии. Также весьма И важна его экологичность, эта технология не приводит к проблеме утилизации токсичных отходов.

До середины 1970-х годов тонкие слои наносились на подложки в вакууме в основном методом термического испарения исходного материала. Ионное (катодное) распыление, осуществляемое с помощью газоразрядных диодных и триодных систем, играло меньшую роль из-за низкой производительности [118, 119]. Кроме того, плёнки, получаемые катодным распылением в аномальном тлеющем разряде при относительно большом давлении, имели высокий уровень газовых примесей, и этот метод применяли главным образом для нанесения слоев тугоплавких материалов.

1.3.1 Метод электротермического напыления

Для проведения процесса испарения вещества в вакууме необходимо иметь испаритель, который содержал бы в себе испаряемое вещество и поддерживал его при температуре, достаточной для получения требуемого давления паров. Для получения приблизительных оценок рабочих температур испарителей обычно основываются на необходимости иметь 10^{-2} установившееся давление паров испаряемого материала порядка мм.рт.ст. для получения используемых скоростей осаждения пленки. В таблице 4 приведены наиболее рекомендуемые температуры и материалы испарителей.

Таблица 4 – Температура и материалы испарителей, используемые для испарения металлов.

	Температура		Материа	lЛ	Примонония	
галл	плавления, °С		испарите	ЛЯ		
Me	р=760мм	р=10 ⁻² мм	проволока,		примстания	
	рт. ст.	рт. ст.	фольга	тигель		
Ag	961	1130	Mo, Ta	Mo, C	Не смачивает W. Тигли из Мо наиболее долговечны	
Pd	1550	1460	W, фольга из W, покрытая A1 ₂ O ₃	A1 ₂ O ₃	Образует сплавы тугоплавкими металлами. Возможна сублимация с мало скоростью	

Во избежание загрязнения осаждаемых пленок вещество испарителя должно иметь при рабочей температуре незначительную упругость пара и давление диссоциации. Материалами, отвечающими этим требованиям, являются тугоплавкие металлы и окислы. Палладий образует сплавы с тугоплавкими металлами, что приводит к разрушению в конечном итоге испарителя.

1.3.2 Метод магнетронного напыления

После создания промышленных магнетронных распылительных систем (MPC) ситуация в технологии тонких плёнок изменилась [120, 121]. Благодаря использованию в этих системах скрещенных электрического и магнитного полей повысилась эффективность ионизации газа, а плотность плазмы стала на порядки больше, чем в безмагнитных устройствах катодного распыления. В результате значительно возросли плотность ионного тока на катод и скорость ионного распыления, удалось снизить давление рабочего газа и улучшить многие характеристики наносимых слоёв [118, 122]. МРС заняли лидирующее положение в технологии тонкослойных покрытий из различных материалов.

Во многих случаях тонкие плёнки, наносимые с помощью МРС, обеспечивают выполнение тех же функций, что и более толстые слои, поэтому получаемые другими методами, магнетронное распыление используется для нанесения покрытий на разнообразную основу [123, 124]. Размер изделий может составлять от нескольких миллиметров ДО нескольких метров. По своей форме они могут представлять собой пластины, проволоку, трубки, гибкие полимерные плёнки, полотно из бумаги и ткани, а также разнообразные объёмные конфигурации. При этом важной особенностью магнетронного распыления является отсутствие в потоке осаждаемого на подложке вещества, капельной фазы и микрочастиц, в отличие от термического испарения с использованием вакуумно-дугового и электронно-лучевого нагрева [125, 126]. Также развивается технология магнетронного распыления с высоким уровнем ионизации рабочего газа распылённого вещества.

В последнее время MPC стали использовать для получения одно- и многослойных покрытий на элементах оптической и квантово – оптической техники и в интегральной оптике. Интенсивно развивается магнетронная технология нанесения оптических покрытий на архитектурные и автомобильные стёкла, а также на рулонные материалы большой ширины [127].

МРС позволяют распылять практически все виды материалов, включая металлы и сплавы, простые и сложные диэлектрики, полупроводники и керамику. Осаждаемые материалы могут сочетаться в различных комбинациях и в виде многослойных покрытий. Толщина

40

покрытий может составлять от десятков нанометров до десятков микрометров.

1.3.3 Применение MPC для получения тонких палладий содержащих пленок

Метод магнетронного напыления применялся для получения сплава Pd-In6-Ru0.5 [128], состава % который согласно [129], обладает прочности, сочетанием пластичности, оптимальным водородопроницаемости и коррозионной стойкости, не подвергается коррозии при термоциклировании в атмосфере водорода, кислорода и углерода в интервале температур 720-920 К. Из сплава соответствующего состава, изготовленного в индукционной печи была сформирована мишень (d = 80,0 мм, h = 3,0 мм). Характеристики магнетронного распыления: постоянный ток 300-700 мА, ускоряющее напряжение 400-500 В, среда аргона (10⁻¹ Па), скорость конденсации 0,4-2,0 нм/с. Конденсация проводилась на поверхность гетероструктуры аморфного оксида кремния на монокристаллической пластине кремния (SiO₂/Si). Слабое межфазное взаимодействие на границе конденсат – подложка давало возможность механического освобождения фольги. Температура ненагреваемой подложки от исходной около 300 К в процессе роста могла повышаться на 50–100 K вследствие высокой энергии конденсируемых атомов И воздействия компонентов плазмы. Температура нагреваемой подложки поддерживалась на заданном уровне (около 700 К). Согласно данным растровой электронной микроскопии толщина сконденсированной фольги составила около 4 мкм.

Также методом магнетронного распыления на модернизированной установке УВН-75М при 300 К и 700 К выращивались тонкие (до 7 мкм) образцы мембранной фольги сплавов Pd-Cu, Pd-Ru, Pd-InRu [130-132]. При мощности плазменного разряда 120-350 Вт скорость конденсации составляла 0,4-2 нм/с.

1.4 Методы модифицирования поверхности водородопроницаемых мембран

Фольга из растворяющего водород металла или соответствующего сплава при комнатной температуре может быть с одной стороны приведена в термодинамическое равновесие с газообразным водородом с помощью водородных переносчиков. Если с другой стороны она одновременно соприкасается с подходящим электролитом, то может работать в качестве водородного электрода. Этот беспористый водородный электрод пригоден как для использования водорода для электрохимического производства энергии, так и для получения водорода в наиболее чистом виде. В противоположность пористому электроду здесь трехфазной границы не возникает. Эти электроды открывают возможность упрощения конструкции газодиффузионного электрода, так как не требуется поддерживать определенное рабочее давление. Для активирования газовой стороны таких электродов можно использовать порошковые слои ИЗ любых хемосорбирующих водород веществ.

Метод осаждения мелкодисперсной платины химическим восстановлением из водных растворов солей соответствующих металлов [133] состоит в том, что поверхность пленки погружалась в водный раствор $H_2[PtCl_6]$, который нагревался и нейтрализовался твердым $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. В этот раствор вливался при перемешивании 10%-ный раствор формиата натрия. После этого стакан с раствором и покрываемой пленкой сплава нагревался на водяной бане от комнатной температуры порядка 25 °C с

интервалом 10 °C до температуры 95 °C. Прохождение реакции определялось визуально по одинаковой степени почернения поверхности покрываемой пленки и стенок сосуда.

Также применяют метод электролитического осаждения на пластинах мелкодисперсной платины из водного раствора H₂[PtCl₆] при плотности тока превышающей предельную диффузионную плотность тока для данных условий [134].

1.5 Применение модифицированных мембран для разделения изотопов водорода

Установлено, что при 25°С равновесное давление D_2 над Pd в 6 раз выше, чем для H_2 , поэтому при абсорбции водорода в палладии происходит обогащение газовой фазы дейтерием, которое с ростом температуры уменьшается. Поэтому эти мембраны являются перспективным материалом для разделения изотопов водорода.

Нами запатентовано использование модифицированных палладиевых мембран для процессов разделения изотопов водорода на стадии электрохимической обратимой реакции ионизации водорода, на катоде с высоким коэффициентом разделения H\D в пределах 3-7 в процессе получения воды обедненной по дейтерию.

В патентах [135, 136] используется электрохимическая ячейка представляющая из себя водородный насос [137] который может быть реализован только с использованием двух водородных электродов, выполненных по разработанной нами технологии, так как традиционные водородные электроды не предназначены для работы с жидким водным электролитом. А разработанные для водных электролитов пористые газодиффузионные электроды не технологичны и не стабильны, вследствие осушения и промокания пористой структуры электрода, с нарушением трехфазной границы генерирующей энергии и выхода из строя всего элемента.

Описанная в патенте [138] линия электролитического получения воды с пониженным содержанием дейтерия, содержит разработанный нами водородный электрод который в составе данной линии является бифункциональным, и используется в составе топливного элемента, для рекуперации энергии кислород-водородной смеси. При этом на границе газ – металл он служит селективной, диффузионной мембраной разделяющей кислородо-водородную смесь, а на границе металл – электролит катализирует электродную реакцию:

 $H_2 - 2e \rightarrow 2H^+$

(играет роль водородного электрода). При этом продиффундировавший из смеси водород расходуется на катоде, а обогащенная кислородом смесь поступает к аноду где вступает в реакцию:

 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$

Выводы по главе 1

1. Изменение геометрии решетки палладия при абсорбции водорода приводит к водородофазовому наклепу, вызываемому возникновением внутренней пластической деформации и развитием специфических процессов взаимодействия растворенного водорода, водородосодержащих фаз и гидрируемых дефектов кристаллической структуры. В результате наклепа увеличение содержания водорода в области сосуществования α- и β-фаз приводит к изменению их субструктуры.

2. Наиболее оптимальными материалами для разработки диффузионного водородного электрода являются сплавы системы палладийсеребро, в которых проницаемость водорода изменяется по экстремальному закону и достигает максимума при содержании серебра 15-25 %. Большее количество серебра в сплавах снижает чистоту продиффундировавшего водорода, не позволяет снизить точку росы ниже -70 °C и отравляет мембрану.

3. Снижение толщины мембраны увеличивает поток водорода только в том случае, если перенос водорода лимитируется процессом диффузии через мембрану, при уменьшении толщины мембраны все более вероятным становится то, что лимитирующей стадией является поверхностное явление (сорбция или десорбция).

4. В зависимости от условий скорость процесса проникновения водорода через мембрану может лимитироваться диссоциацией водорода на поверхности мембраны и диффузией. В первом случае проницаемость пропорциональна давлению газообразного водорода, во втором – квадратному корню из давления.

5. Методы физического осаждения в вакууме для получения тонких водородопроницаемых пленок выгодно отличаются от остальных по управляемости и воспроизводимости результатов, низкому уровню привносимых загрязнений, возможности нанесения материалов сложного состава с практически любой структурой.

В настоящей работе ставится задача получения газодиффузионного электрода из сплава палладия с серебром, обладающего хорошей проницаемостью по водороду, малой склонностью к дилатации, хорошими механическими свойствами.

Глава 2. Методики получения и исследования водородопроницаемых мембран

2.1. Методики получения палладий содержащих мембран

В качестве исходных материалов для металлообработки использовался палладий в виде рафинированных слитков, геометрических размеров 20х40х2 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 30х60х6 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 (рис. 4) 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 предварительной ковки 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.



Рисунок 4 – Вальцы электромеханические Durston DRM-130.

Шихта для плавки палладия с серебром готовилась из крупных кусков металлов. Для сплавов во всем интервале концентраций производилось расплавление в восстановительном водородном пламени легкоплавкого компонента Ag. После перегрева шихты добавлялся тугоплавкий компонент Pd и продолжалось спекание в восстановительном водородном пламени при температуре 1400-1500°С. Полученный неравномерно перемешанный сплав загружался в индукционную плавильную установку sp-15 в карборундовых, магнезиальных или других подходящих тиглях, создавалась аргоновая атмосфера при помощи баллонного аргона и поднималась температура расплава до 1500°С. При этой температуре сплав выдерживался 10 часов для равномерного перемешивания, так как палладий и платиновые металлы

обладают очень низкими коэффициентами диффузии в расплавленном состоянии.

Сплавы подвергались многократному переплаву для получения однородных образцов.

Состав сплавов проверялся контрольным взвешиванием и химическим анализом. Следует отметить в богатых палладием сплавах хорошее совпадение состава шихты с результатами химического анализа сплава. Состав сплавов, как правило, отклонялся на 0,5-1,5% в сторону более тугоплавкого металла.

Для создания сплавов Pd/Ag с различным составом и получения калибровочной кривой использовалась индукционная плавильная установка SP-15 (рис. 5). Установка SP-15 представляет собой высокочастотную установку, предназначенную для индукционного нагрева и плавки цветных и драгоценных металлов, помещаемых в тигель. Отличительными особенностями SP-15 являются: портативность, небольшой вес, высокая частота тока, экономичность, возможность подключения к имеющемуся водопроводу. Рабочая температура плавления составляла 1500-1800 °C.

Для контроля температуры использовался бесконтактный высокоточный высокотемпературный пирометр ADA TempPro-2200. Максимально измеряемая температура 2200°С, снабжен перекрестным лазерным прицелом для точного выбора области определения температуры, а также слотом для дополнительно подключаемой термопары (максимально измеряемая температура 1500 °С). Имеет возможность передачи данных на компьютер и калибровки инфракрасных показаний по термопаре.



Рисунок 5 – Индукционная плавильная печь SP-15.

2.1.1 Метод электротермического напыления

Для термического (резистивного) вакуумного осаждения применялась специализированная установка на базе ВОС Auto 500 с двухступенчатой безмасляной системой откачки: спиральный насос для низкого вакуума и турбомолекулярный насос высокого вакуума. Предельное остаточное давление в рабочей камере не превышало 1*10⁻⁴ Па.

Применялись два способа испарения палладийсодержащего образца:

1. Использование косвенного нагрева испаряемого материала в вольфрамовой или танталовой лодочке, через которую пропускался электрический ток.

2. Непосредственный нагрев тонкой пластинки сплава палладия электрическим током.

Конструкция испарителя и лодочки представлена на рисунке 6.



Рисунок 6 – Конструкция испарителя и лодочки: 1 - контактный зажим, 2 - винт, 3 -испаряемый материал, 4 - поток пара, 5 – лодочка.

В процессе напыления контролировалось давление в рабочей камере, величина электрического тока испарителя, время напыления, температура подложки.

2.1.2 Метод магнетронного напыления

Эксперименты по магнетронному напылению металлических образцов тонких пленок палладий содержащих сплавов проводили на приборе Q150TS/E/ES. Quorum Аппарат имеет турбомолекулярный насос, поддерживаемый ротационным вакуумным И насосом управляемый аппаратом на протяжении полностью автоматического цикла покрытия. Аппарат оснащен магнетронной системой, которая отводит электроны, образующиеся при процессе напыления, от образца. Это помогает создать низкотемпературный режим распыления, необходимый для минимизации воздействия последствий теплового И обеспечить мелкозернистость напыленных пленок. Система Q150T ES также оборудована кварцевым монитором толщины пленки, который измеряет толщину покрытия на кристалле в камере, чтобы контролировать покрытие. Технические характеристики прибора Quorum Q150TS/E/ES приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Технические характеристики магнетрона Quorum Q150T ES.

Мишень	54 мм диаметр х 0,2 мм толщина
Подложкодержатель	60 мм диаметром
Ток распыления	0–150 мА
Скорость распыления	0–20 нм в минуту
Время непрерывного напыления	0–10 минут

Напыление сплавов проводилось в вакууме 10^{-3} - 10^{-2} мм.рт.ст. и со скоростями напыления 10-20 нм/мин на подложки из кремния полупроводниковой чистоты, ситалла, тантала. Подложки из тантала подготавливались предварительной очисткой поверхности аргоновым ионным пучком.

Осаждение пленки проводилось на ситалловые подложки. Толщина пленок после напыления уточнялась на микроинтерферометре Линника МИИ-4М (ЛОМО) с систематической погрешностью при измерении не более 10 %.

Нами разработана мишень для магнетронного напыления пленок сплавов металлов, состоящая из слоя в виде металлической пластины, с которым соединен рабочий распыляемый слой [139, 140]. При этом твердые металлические пластины, составляющие пакет мишени, выполнены из тонких пластин химически чистых металлов компонентов напыляемого сплава и механически соединены по сплошной поверхности с помощью контактной прижимной пластины с одной стороны и контактного прижимного кольца с другой. При этом число пластин в пакете равно числу компонентов сплава, а наиболее дальняя от области магнетронного разряда пластина выполнена из сплошного металла, доля которого, как компонента сплава, минимальна. Остальные пластины перфорированы большим количеством отверстий малого диаметра таким образом, чтобы соотношение площадей металлических поверхностей, открытых действию магнетронного разряда, соответствовало соотношению массовых долей компонентов в сплаве.

Предлагаемая мишень может быть изготовлена путем обработки металлов входящих в сплав, в частности, ковкой, прокаткой, резанием, вырубкой отверстий др.

На рис. 7, а изображена мишень магнетронного напыления, на рис. 7, б изображена камера напыления с использованием предлагаемой мишени.

Мишень состоит из анода 1 в виде стакана и катода 2 и изолирующей прокладки между ними 3; 4 – дисковая сплошная металлическая пластина, прилегающая к аноду 1; 5 и 6 – пластины с перфорацией разной плотности; 7 – объект напыления – подложка; 8 – опорный вращающийся стол для объекта напыления; 9 – колпак камеры напыления; 10 – основание камеры напыления.

В вакуумной камере магнетрона, ограниченной основанием 10 и колпаком вакуумной камеры 9, между анодом 1 и катодом 2 происходит магнетронный тлеющий разряд, в результате чего высокоэнергетичные носители заряда ионизируют атомы открытых поверхностей металлических пластин, составляющих анодную мишень. При этом пары металлов от различных слоев пакетной мишени в количестве, пропорциональном площади их открытой поверхности, поступают в вакууме на поверхность вращающейся подложки 8, где и образуют многокомпонентный сплав.



Рисунок 7 – Мишень для напыления пленок металлических покрытий.

Использование в качестве мишени пакета, выполненного из тонких перфорированных пластин химически чистых металлов, как компонентов напыляемого сплава позволяет быстро, механически собирать и разбирать пакетную мишень. При этом установка пластины с другой степенью перфорации отверстий позволяет быстро изменять дискретным образом соотношение открытой поверхности пластин в пакете и, как следствие, состава напыляемого сплава. Данная мишень позволяет образовывать сплав непосредственно на подложке, что упрощает процесс напыления многокомпонентных сплавов. В мишени могут быть использованы очень тонкие пластины, что позволит экономить дорогостоящие компоненты сплава.

2.2 Модифицирование поверхности пленок

2.2.1 Осаждение мелкодисперсного палладия химическим восстановлением из водного раствора соли.

Поверхность пленки сплава Pd–25% Ag промывалась в 96 % этаноле, обезжиривалась кипячением в течение 30 мин в концентрированном 6M растворе щелочи NaOH, а затем переносилась для протравливания в 60% раствор HNO₃ на 30 с, после чего сразу переносилась в сосуд с проточной дистиллированной водой на 10 мин. Затем пленка на инертном держателе погружалась в реакционную смесь, представляющую водный раствор, содержащий 2 % палладия в виде Na₂PdCl₄. Раствор нагревался и нейтрализовался твердым Na₂CO₃·10H₂O. В этот раствор вливался при перемешивании 10%-ный раствор формиата натрия. После этого стакан с раствором и покрываемой пленкой сплава нагревался на водяной бане до температуры 95 °C. Прохождение реакции определялось визуально по одинаковой степени почернения поверхности покрываемой пленки и стенок сосуда.

2.2.2 Электролитическое осаждение мелкодисперсного палладия из водного раствора H₂PdCl₄

Поверхность пленки сплава Pd-25% Ag, закрепленной в держателе, промывалась в 96 % этаноле, обезжиривалась кипячением в течение 30 мин в концентрированном 6М растворе щелочи NaOH, а затем переносилась для протравливания в 60% раствор HNO₃ на 30 с, после чего сразу переносилась в сосуд с проточной дистиллированной водой на 10 мин. Затем пленка на инертном держателе переносилась в электролитическую ячейку для покрытия, при этом в качестве токоподвода катода использовалась масса серебра чистотой 99,99%. Контакт держателя, выполненного ИЗ осуществлялся серебряной проволокой. Затем пленка палладий-серебряного сплава с 0,1 M HCl анодно поляризовалась при плотности тока 10-20 мА/см², снова промывалась бидистиллятом в ячейке. катодно поляризовалась в 0,05 М H₂SO₄ при плотности тока 10-20 мА/см² и после бидистиллятом ячейку заполняли 1-2 % раствором H₂PdCl₄. промывки Осаждение черни проводилось при плотности тока, превышающей предельную диффузионную плотность тока для данных условий, - 2-6 мА/см² в течение 0,5-2 часов. По окончании процесса пленка промывалась бидистиллятом и катодно поляризовалась в $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

2.2.3 Метод магнетронного напыления пленок сплавов с последующим диффузионным отжигом и травлением

Для напыления в качестве активного компонента палладиевого сплава Ренея использовался цинк, так как у Zn сила тока напыления 50 A близка к силе тока напыления палладия 30 A. Были получены 5 образцов при различном соотношении площадей компонентов мишени. Химический состав полученных пленок исследовался методом микрорентгеноспектрального анализа на полупроводниковой энергодисперсионной приставке INCA (Oxford) в составе сканирующего растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7500F. Данные по составу пленок приведены в табл. 6.

Таблица 6 – Состав палладий-цинковых пленок, полученных магнетронным напылением.

N⁰	Отношение	№ точки	Содержание в пленке, атом. %			
Образца	площадей Zn/Pd, %	измерения	Zn	Pd		
		1	9,34	90,66		
1	10/00	2	8,55	91,45		
1	10/90	3	7,80	92,20		
		среднее	8,56	91,44		
		1	21,42	78,58		
2	20/80	2	23,56	76,44		
2		3	22,55	77,45		
		среднее	22,51	77,49		
	30/70	1	31,93	78,07		
3		2	32,05	77,95		
5		3	32,68	77,32		
		среднее	32,22			
		1	40,93	59,07		
1	40/60	2	40,7	59,3		
-	+0/00	3	41,37	58,63		
		среднее	41,00	59,00		
		1	50,05	49,95		
5	50/50	2	50,43	49,57		
5		3	51,15	48,85		
		среднее	50,54	49.56		

Таким образом, для палладий-цинкового сплава, напыляемого из составной мишени состав напыленных субмикронных слоев достаточно точно соответствует соотношению площадей пластин мишени открытых тлеющему разряду. Для модификации поверхности палладий-серебряного сплава был выбран состав с 50 % Zn. Следующим этапом метода являлся диффузионный отжиг в инертной среде аргона 99,99 %. Объемный расход 2 л/мин в целях прочного сцепления сплава Ренея и материала подложки для максимального закрепления высокодисперсных зерен платиноидов после травления высокоактивного компонента (цинка). Результаты процесса диффузионного спекания подложки и субмикронного слоя сплава Ренея в муфельной печи при различных температурах представлены в табл. 7

Таблица 7 – Зависимость состояния покрытия Zn-Pd 50% от температуры спекания и времени выдержки.

№	Толщина	Температура	Время,	Состояние	Состояние	Состояние
	слоя Zn-	отжига, ⁰С	час	расслоения	расслоения	расслоения
	Pd (1:1),			образца	образца	образца
	нм			через 24 ч.,	через 240	через 720
				%	ч.,%	ч.,%
1	120	500	8	20	80	100
2	120	700	8	5	30	60
3	120	900	4	0	0	0
4	156	500	8	30	100	100
5	156	700	8	10	30	60
6	156	900	4	0	0	0
7	235	500	8	40	70	100
8	235	700	8	15	10	30
9	235	900	4	0	0	0
10	380	500	8	60	100	100

N⁰	Толш	ина	Температура	Время,	Состояние	Состояние	Состояние
	слоя	Zn-	отжига, ⁰С	час	расслоения	расслоения	расслоения
	Pd	(1:1),			образца	образца	образца
	нм				через 24 ч.,	через 240	через 720
					%	ч.,%	ч.,%
11	380		700	8	25	70	100
12	380		900	4	5	30	70
13	380		900	8	0	0	0
14	510		500	8	70	100	100
15	510		700	8	45	90	100
16	510		900	4	10	20	50
17	510		900	8	5	10	20
18	510		900	12	0	0	0

Последней фазой метода является выщелачивание растворимого компонента (Zn) в 6 М растворе NaOH. Выщелачивание проводилось до полного прекращения выделения пузырьков водорода.

2.3 Исследование поверхности, состава и свойств образцов

Для определения толщины напыляемых поверхностей использовался измерительный микроскоп с микроинтерферометром МИИ-4М – бесконтактный оптический прибор, предназначенный для измерения параметров шероховатости полированных и доведенных поверхностей, а также для измерения толщины пленок (высоты уступов, образованных краем пленки и подложки). Интерференционную картину можно наблюдать как в белом, так и в монохроматическом свете и фотографировать на пленку фотокамерой, входящей в состав прибора. Микроинтерферометр МИИ – 4М

позволяет производить измерения с помощью винтового окулярного микрометра MOB-1-16^X или фотоэлектрического окулярного микрометра ФОМ-2-16^X с автоматической обработкой результатов измерений. Технические характеристики:

Диапазон измерения параметров шероховатости R_{max} и R_z и толщины пленок 0,1-0,8 мкм;

Увеличение при визуальном наблюдении 500 крат;

– Линейное поле зрения в пространстве предмета 0,3 мм;

Изучение полученных в ходе напыления поверхностей материалов на наличие дефектов, шероховатостей и т.д. производилось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7500F и на сканирующем зондовом микроскопе JEOL JSPM-5400.

JSM-7500F – автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп ультравысокого разрешения. К особенностям прибора можно отнести режим электронов, отраженных под регистрации малыми углами (LABE, эффект запатентован JEOL): снимает зарядки образца, позволяет регистрировать отраженные электроны малых энергий, дает более полную информацию о мелких деталях поверхности и композиционном контрасте. Одновременное наблюдение 4 разных сигналов с 16-битным динамическим диапазоном. r-фильтр позволяет проводить фильтрацию по энергиям вторичных и отраженных электронов. Система "Gentle Beam" позволяет уменьшить заряд на непроводящих образцах и изучать их с высоким разрешением при низких ускоряющих напряжениях.

JEOL JSPM-5400 – сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, имеющий режим бесконтактной атомно-силовой обработки сигнала (DSP), осуществляемый системой полного компьютерного управления прибором с помощью графического пользовательского (GUI). интерфейса Микроскоп JSPM-5400 обеспечивает атомное разрешение, может работать при комнатной, повышенной и криогенной температуре, на воздухе, в вакууме и в жидкости. Зондовый микроскоп позволяет исследовать самые разнообразные материалы: проводящие, биологические и другие. На основе анализа возможно определить атомные конфигурации, магнитные, электрические, тепловые, химические и другие свойства поверхности.

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

Исследование фазового состава, структуры проводилось методами рентгеновской дифрактометрии (РД) с помощью прибора Shimadzu XRD - 7000 X-RAY DIFRACTOMETER MAXima (напряжение 40 кВ, сила тока 30 мА).

2.4 Исследование водородопроницаемости мембран

Нами была разработана схема установки (рис. 8) для измерения водородопроницаемости на основе микрогазоволюметрического метода, представляющая из себя диффузионную ячейку 1, предназначенную для крепления и надежной герметизации испытуемого образца, закрепленную в ванне жидкостного термостата 2 ТЖ-ТС-01/100 (точность поддержания температуры 0,1 С, температурный интервал 20-200 °С).

Установка содержит баллон гелия 3 с содержанием основного вещества 99,999 об.% и баллон аргона 4 с содержанием основного вещества 99,999 об.%. Инертные газы используются для продувки и проверки на герметичность системы. Баллоны с инертными газами снабжены вентилями и редукторами с манометрическими измерителями. Водород для проведения измерений с содержанием основного вещества 99,99999 об.%. поступает из

«Спектр» 5, снабженного генератора водорода автоматическим манометрическим регулятором, позволяющим грубо поддерживать давление на выходе от 0 до 0,6 МПа с шагом в 0,05 МПа. Контуры циркуляции газов в газовых магистралях измерительной установки снабжены шестью газовыми кранами 6-11. Верхний (предмембранный) контур снабжен двумя кранами: кран 6 напор для подачи и блокирования продувочного (рабочего) газа через поверхность мембраны И кран 7 атмосфера позволяет входящую подключать(отключать) дифференциальный ртутный U-образный манометр 12 индицирующий избыточное давление с входной стороны мембраны с точностью ±0,5 мм.рт.ст. Кран 7 также позволяет связать предмембранный продувочный контур с атмосферой или блокировать газовую линию входного контура мембраны. Для измерения объема анализа И продиффундировавшего водорода установка оснащена газоанализатором 13 и измерительным капилляром постоянного сечения 14 соответственно.



Рисунок – 8 Схема микрогазоволюметрической установки для измерения водородопроницаемости палладий содержащих мембран.

Ячейка для измерения водородопроницаемости металлических мембран (рис. 9) состоит из двух симметричных частей, снабженных двумя

металлическими газоподводными штуцерами, соединенных таким образом, что образец испытуемой металлической мембраны зажимается внутренними кольцевыми зазорами половин ячейки через две серебряные герметизирующие шайбы 6 толщиной 0,5 мм (используется серебро с содержанием основного вещества 99.99 %, поскольку оно практически непроницаемо для водорода и химически инертно к большинству агрессивных сред).



Рисунок – 9 Схема ячейки для измерения водородопроницаемости палладий содержащих мембран.

образец Количество прошедшего через водорода измерялось объема микроволюмометрическим (измерением методом продиффундировавшего через мембрану водорода при постоянном давлении). Водород, поступивший через мембрану нижний В (замембранный) газовый контур при закрытом кране продувки, вызывает эквивалентное увеличение общего объема газовой смеси в выходном газовом контуре и перемещение уровня мениска измерительной жидкости в капилляре во времени. В зависимости от величины измеряемого потока использовались градуированные водорода, сменные капилляры соответствующего диаметра. В качестве измерительных капилляров использовались стеклянные микропипетки для химического анализа,

закрепленные горизонтально в целях устранения погрешности силы тяжести.

Капилляр перед каждой большой серией экспериментов калибровался при помощи микрошприца SGE-Chromatec, используемого в газовой хроматографии, для чего он отсоединялся от установки и его вход закрывался специальной силиконовой пробкой. Отмечалось начальное положение уровня мениска измерительной жидкости. В градуированный микрошприц набиралась проба одного из используемых газов (H₂, He, Ar). Затем иглой шприца прокалывалась силиконовая пробка и по шкале шприца вводилась половина его максимального объема. Фиксировалось конечное положение уровня мениска измерительной жидкости. Если относительная погрешность измерительного капилляра не превышала погрешность микрошприца, то капилляр использовался для дальнейших измерений.

Измерение количества продиффундировавшего через мембрану разработанной методики. водорода проводилось С помощью нами Промышленные газоанализаторы позволяют определить ЛИШЬ концентрацию (объемную долю) водорода в протекающей газовой смеси. продиффундировавшего Для определения объема водорода, сквозь мембрану и образовавшего с продувочным газом (аргон) бинарную газовую смесь, нами использовались индикаторные газоанализаторные трубки фирмы Draeger, селективные к окиси углерода (угарному газу), в которых в качестве индикатора (реагента) используется PdCl₂·2H₂O. Эксперимент прошел успешно, поскольку с дигидратом хлорида палладия водород реагирует количественно, аналогично СО [141]:

 $H_2 + PdCl_2 \stackrel{H_2O}{=} Pd + 2HCl;$

Так как реакция между водородом и хлоридом палладия протекает в водной суспензии дихлорида палладия, для необходимого увлажнения адсорбента через трубку пропускался в течение 15 мин. увлажненный аргон предварительно барботируемый через дистиллированную воду.

64

Перед каждым опытом вся система проверялась на герметичность гелием, для чего вместо генератора водорода подключали баллон с гелием. Объем в пипетке не изменялся в течение часа проверки гелием, под избыточным давлением 0,6 МПа, из чего делался вывод об отсутствии микроотверстий в изучаемой мембране, и полной герметичности всей ячейки. По окончании опыта также производилась проверка ячейки на герметичность.

Измерение газопроницаемости проводилось в следующей последовательности:

– при помощи микрошприца производилась калибровка капилляра;

 после достижения и стабилизации температуры измерения напорная полость продувалась водородом, а продувочная аргоном или гелием;

 при нулевом избыточном давлении водорода в напорной полости, вентилем "продувка" по измерительному капилляру устанавливалось "нулевое" (менее 1.10⁻⁴ см³/с) значение поступления водорода в измерительную схему;

 в напорной полости создавалось определенное избыточное давление по ртутному U–образному манометру

 проводилось измерение количества прошедшего водорода за определенное время;

 по окончании опыта при закрытых вентилях проводилась проверка продиффундировавшего газа газоанализатором.

Определялись следующие показатели:

1. Объем водорода V, л – объем газа, проходящего через металлическую перегородку толщиной δ и площадью S в установившемся режиме при заданной температуре T и перепаде давлений p₁ и p₂ выходной и входной сторон мембраны соответственно.

2. Количество водорода v, моль – количество газа, проходящего через металлическую перегородку:

$$v = \frac{V}{V_M} = V \frac{p_1}{RT},$$

3. V_м – молярный объем газа при данных температуре и давлении.

4. Поток водорода Φ, моль/с – количество газа, проходящего в единицу времени t:

$$\Phi = \frac{V}{t}$$
.

5. Плотность потока J, моль/(с*м²) – поток через единичную площадь образца:

$$J = \frac{\Phi}{S}.$$

Коэффициент водородопроницаемости Р – величина, численно равная плотности потока через образец единичной толщины при p₂= 101,325 кПа и p₁= 0:

$$P = \frac{J\delta}{\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}}.$$

2.5 Рентгенодифракционный анализ

Рентгенодифракционный анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD - 7000 X, оснащенном 2 кВт источником излучения (СиКα-излучение). Для съемки дифрактограмм использовалась классическая схема фокусировки по Брэггу-Брентано. Образец закреплялся в алюминиевой рамке при помощи пластилина. Ввиду необходимости получить высококачественную съемку для последующего микроструктурного анализа эксперимент проводился при мощности источника: U=40 кВ, I=30 мА. Для обеспечения большей точности определяемых параметров съемка велась в интервале углов $2\theta=30-90^{\circ}$ в режиме шагового сканирования со скоростью 1°/мин.

Идентификация пиков на дифрактограммах проводилась с помощью программного комплекса PDWIN 4.0 [142] и пакета Crystallographica Search – Match [143].

Выводы по главе 2

1. Приведены методики электротермического и магнетронного напыления и их особенности для получения палладий-серебряных пленок.

2. Приведены методики модифицирования поверхности полученных мембран: мелкодисперсного осаждение палладия химическим восстановлением из водного раствора соли; электролитическое осаждение мелкодисперсного палладия из водного раствора; магнетронное напыление субмикронной пленки платинового или палладиевого сплава Ренея с диффузионным последующим спеканием полученного материала И вытравливанием неактивного компонента из поверхности пленки.

3. Приведены методики для определения состава, свойств и исследования поверхности образцов. Так же дается информация об использованном в работе оборудовании и объектах, исследуемых с помощью измерительного микроскопа микроинтерферометра МИИ-4М.

4. Приведены методики изучения поверхностей материалов с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F и сканирующего зондового микроскопа JEOL JSPM-5400.

5. Приведена методика исследования водородопроницаемости мембран с помощью разработанной нами установки на основе микрогазоволюметрического метода измерения.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Получение палладий-серебряных пленок

3.1.1 Метод электротермического напыления [144, 145]

Для получения тонких пленок методом электротермического напыления использовалась установка AUTO 500 Edwards. В качестве испаряемого материала использовался сплав Pd-25%Ag. Применялись два способа испарения палладий содержащего образца:

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

2. непосредственный нагрев тонкой пластинки сплава палладия электрическим током.

Результаты измерения толщины пленки на сканирующем зондовом микроскопе JEOL JSPM 5400 приведены на рис 10, 11.



Рисунок 10 – Топография поверхности образца, содержащего палладий-серебряный сплав, электротермически нанесенный на ситалл.



Рисунок 11 – Результаты измерения толщины образца, содержащего палладий-серебряный сплав, электротермически нанесенный на ситалл.

Свойства материалов, полученных различными методами, отличающимися способом, материалом испарителя и материалом подложки приведены в табл. 8.

Прочность сцепления напыленных образцов с подложкой была изучена визуально и с помощью оптической микроскопии. Показано, что в зависимости от температуры подложки со временем может происходить отслоение или рекристаллизация покрытия. В некоторых случаях отслоение носит фрагментарный характер, а в некоторых условиях не происходит.

На рис. 12 представлены микрофотографии образца, полученного с использованием вольфрамовой лодочки для нагревания палладийсеребряного сплава. На микрофотографии отчетливо видны вкрапления, соответствующие металлу лодочки. Таким образом, для получения электротермического напыления необходимо использовать или прямое нагревание лодочки из палладий-серебряного сплава или косвенный нагрев с использованием аллунда.

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

Таблица 8 – Результаты термического вакуумного напыления палладийсеребряного сплава на установке AUTO 500 Edwards.

№	Материал	Способ	Темпера-	Время	Толщина	Примечания
	подложки	напыления	тура	напыле-	пленки,	
			подложки,	ния, мин	НМ	
			°C			
1	кремний	Косвенный	300	10	74	При
		нагрев из				охлаждении
		вольфрамов				пластины
		ой лодочки				слой легко
		при Т>Т _{пл}				снимается
2	ситалл	Косвенный	55	50	194	
		нагрев из				
		танталовой				
		лодочки при				
		1400 <t<t<sub>пл</t<t<sub>				
3	ситалл	Прямой	30	60	292	
		нагрев				
		палладиевой				
		пластинки				
		током 0.8 А,				
		T<Т _{пл}				

№	Материал	Способ	Темпера-	Время	Толщина	Примечания
	подложки	напыления	тура	напыле-	пленки,	
			подложки,	ния, мин	НМ	
			°C			
4	кремний	Прямой	30	30		Из-за шерохо-
		нагрев				ватости
		палладиевой				поверхности
		пластинки				не удается
		током 0.8 А				померить тол-
		, Т<Т _{пл}				щину пленки
5	ситалл	Косвенный	50	30	<60	
		нагрев из				
		алундового				
		тигля при				
		T <t<sub>пл</t<sub>				
6	ситалл	Косвенный	50	60	233	
		нагрев из				
		алундового				
		тигля при				
		Т<Т _{пл}				
7	тантал	Косвенный	55	40		Из-за шеро-
		нагрев из				ховатости
		танталовой				поверхности
		лодочки при				не удается
		1400 <t<t<sub>пл</t<t<sub>				померить тол-
						щину пленки


a)



Рисунок 12 – Микрофотографии образца, полученного с использованием вольфрамовой лодочки для нагревания сплава.

а) увеличение в 5000 раз, б) увеличение в 15000 раз.

3.1.2 Магнетронное напыление

В качестве мишени для магнетрона использовались пластинки серебра и палладия с различным соотношением их площадей. Контроль соотношения свободных поверхностей S(Pd)/S(Ag) осуществлялся точным измерением площадей их поверхностей.

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. 9). На рисунке 13 приведены рентгеновские спектры образцов палладий-серебряных пленок при двух ускоряющих напряжениях. Профиль поверхности образца, полученный с помощью зондового микроскопа JEOL JSPM-5400, приведен на рис. 14.

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 ($\Delta H_{ucn}(Ag) = 251,5 \text{ кДж/моль}, (\Delta H_{ucn}(Pd) = 353 \text{ кДж/моль} [146, 147]$). Построенный на основании экспериментальных данных график, приведенный на рис. 15, позволяет проводить выбор состава мишени для получения пленок заданного состава.

Таблица 9 – Состав палладий-серебряных пленок, полученных магнетронным напылением.

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







б)

Рисунок 13 – Спектр образца палладий-серебряной пленки при а) ускоряющем напряжении 20 кВ, б) ускоряющем напряжении 10 кВ.



Рисунок 14 – Профиль поверхности образца палладий-серебряной пленки.

Таким образом, получена составная мишень для магнетронного напыления сплавов металлов, исходя из чистых металлических компонентов, позволяющая напылять сплавы (например Pd – Ag) с точностью до ±0,7%.

Преимуществами напыления при помощи такой мишени являются: возможность использования чистых металлов – компонентов напыляемого сплава, отсутствие довольно трудоемкой стадии приготовления первичного сплава - мишени, а также более простое изменение соотношения компонентов в сплаве и легкая регенерация и изготовление компонентов мишени, при котором не требуется разделение компонентов сплава.

77



Рисунок 15 – Зависимость состава пленок от состава мишени.

Для получения пленки с содержанием серебра 23 %, являющимся оптимальным по водородопроницаемости и механическим свойствам [8], использовалась 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 ± 0,7 %.

3.2 Модифицирование поверхности пленок [148, 149]

3.2.1 Осаждение мелкодисперсного палладия химическим восстановлением из водного раствора соли

Методика модифицирования описана в разд. 2.2.1. Микрофотографии поверхности пленок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F, приведены на рис. 16. Топография поверхности образцов, полученная с помощью зондового микроскопа JEOL JSPM-5400, приведена на рис. 17.

Средний диаметр сферической частицы палладия в модифицирующем покрытии (палладиевой черни), определенный путем измерения размеров выборки 100 частиц, составляет 15 нм. Средняя толщина модифицирующего покрытия по данным зондовой микроскопии составила 3,60 мкм.

В модели плотнейшей кубической упаковки шаров (гранецентрированная решетка) при данной средней толщине модифицирующего покрытия и площади пропускания водорода 28,5 мм² общая площадь частиц дисперсного палладия составит 1,52·10⁴ мм², фактор шероховатости:

$$\sigma_S = \frac{1,52 \cdot 10^4 \, \text{MM}^2}{28,5 \, \text{MM}^2} = 5,33 \cdot 10^2.$$



а



Рисунок 16 – Микрофотографии модифицированной химическим восстановлением поверхности палладий-серебряных пленок с увеличением в 50000 раз (а), 100000 раз (б).



б)

Рисунок 17 – Топография поверхности образцов палладий-серебряных пленок с гладкой (а) и модифицированной (б) поверхностью.

3.2.2 Осаждение мелкодисперсного палладия электролитическим восстановлением из водного раствора соли

Методика модифицирования описана в разд. 2.2.2. Микрофотографии поверхности пленок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F, приведены на рис. 18. Профиль поверхности образца, полученный с помощью зондового микроскопа JEOL JSPM-5400, приведен на рис. 19.

Средний диаметр сферической частицы палладия в модифицирующем покрытии (палладиевой черни), определенный путем измерения размеров выборки 100 частиц составляет 18 нм. Средняя толщина модифицирующего покрытия по данным зондовой микроскопии составила 4,56 мкм.

В модели плотнейшей кубической упаковки шаров при данной средней толщине модифицирующего покрытия и площади пропускания водорода 28,5 мм² общая площадь частиц дисперсного палладия составит 1,60·10⁴ мм², фактор шероховатости:

$$\sigma_{S} = \frac{1,60 \cdot 10^{4} \,\text{MM}^{2}}{28,5 \,\text{MM}^{2}} = 5,62 \cdot 10^{2}.$$



a)



Рисунок 18 – Микрофотографии модифицированной электролитическим восстановлением поверхности пленок с увеличением в 10000 раз (а), 100000 раз (б).



Рисунок 19 – Профиль поверхности образца модифицированной палладий-серебряной пленки.

3.2.3 Модифицирование палладия методом магнетронного напыления с последующим диффузионным отжигом и травлением

Методика модифицирования описана в разд. 2.2.3. Микрофотографии поверхности пленок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F, приведены на рис. 20.



а



Рисунок 20 – Микрофотографии модифицированной методом магнетронного напыления с последующим диффузионным отжигом и травлением поверхности палладий-серебряных пленок с увеличением в 50000 раз (а), 100000 раз (б).

Средний диаметр сферической частицы палладия в модифицирующем покрытии (палладиевой черни), определенный путем измерения размеров выборки 100 частиц, составляет 20 нм. Средняя толщина модифицирующего покрытия по данным зондовой микроскопии составила 5,42 мкм.

В модели плотнейшей кубической упаковки шаров при данной средней толщине модифицирующего покрытия и площади пропускания водорода 28,5 мм², общая площадь частиц дисперсного палладия составит 1,71·10⁴ мм², фактор шероховатости:

$$\sigma_{S} = \frac{1,71 \cdot 10^{4} \, \text{MM}^{2}}{28,5 \, \text{MM}^{2}} = 6,02 \cdot 10^{2}.$$

3.2.4 Сравнение методов модифицирования

Контроль количества дисперсной фазы палладия осуществлялся прямой гравиметрией при помощи аналитических весов. Образец пленки в держателе взвешивался с точностью 10^{-6} г после вышеописанной процедуры обезжиривания и травления и после нанесения палладиевой черни. Таким образом, разница масс навесок дает массу осажденного порошка палладия, которая при отнесении к площади пленки палладий-серебряного сплава дает удельный расход драгоценного металла. Результаты гравиметрии по трем разрабатываемым методам представлены в таблицах 10-12. Площадь образца определили как площадь круга D = 30 мм, S = 707 мм². В расчете на двухстороннюю модификацию S = 1414 мм².

Температура, °С	Время, мин	Удельный расход, мг/см ²
25	3680	0,1
35	1920	0,2
45	960	0,5
55	480	1,2
65	240	1,9
75	120	2,5
85	60	3,6
95	30	5,3

Таблица 10 – Удельный расход палладия в химическом методе модифицирования.

Таблица 11 – Удельный расход палладия в электрохимическом методе модифицирования (время электролиза 30 мин).

Плотность катодного тока, мА/см ²	Удельный расход, мг/см ²
8	2,1
9	2,4
10	2,6
11	2,9
12	3,2

Таблица 12 – Удельный расход палладия в магнетронно-диффузионнохимическом методе модифицирования при температуре отжига 900 °C.

Время	Толщина	Время	Время	Удельный
напыления,	слоя сплава	отжига,	выщелачивания	расход,
c	Ренея, нм	час	сплава Ренея, мин	мг/см ²
300	120	4	1	0,08
400	156	4	5	0,10

Время	Толщина	Время	Время	Удельный
напыления,	слоя сплава	отжига,	выщелачивания	расход,
c	Ренея, нм	час	сплава Ренея, мин	мг/см ²
600	235	4	10	0,15
900	380	8	15	0,24
1200	510	12	20	0,32

Как видно из сравнения таблиц 10-12, электрохимический метод позволяет за счет контроля тока и времени регулировать удельный расход платиноидов в отличии от химического метода, при котором покрытию подвергается вся поверхность сосуда и расположенные в растворе объекты. В то же время, магнетронно-диффузионно-химический метод модифицирования позволяет получать наименьший удельный расход модификатора из палладия.

3.3 Результаты рентгенофазового исследования

На рис. 21 приведена рентгеновская дифрактограмма сплава палладия содержащего α- и β- фазы твердого раствора водорода в палладии [130].

На рис. 22 приведены рентгеновские дифрактограммы пленок из палладий-серебряного сплава с модифицированной методом выщелачивания поверхностью до (а) и после (б) пропускания через них водорода. Сравнение с полученными нами данными указывает на наличие в нашем образце только α-фазы твердого раствора.



Рисунок 21 – Рентгеновская дифрактограмма фольги сплава Pd-Cu, конденсированной на поверхность гетероструктуры SiO₂/Si [130].

Параметр решетки составляет 3,896±0,002 Å и 3,900±0,002 Å _{для} образцов до и после пропускания через них водорода соответственно, что подтверждает наличие только α-фазы и отсутствие β-фазы, ответственной за разрушение мембран после нескольких циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода. Таким образом, полученные сплавы, способные пропускать водород при низких температурах, устойчивы к длительному использованию.



Рисунок 22 – Рентгеновская дифрактограмма фольги из палладия с модифицированной поверхностью: а – до пропускания водорода, б – после пропускания водорода (100 циклов).

3.4 Водородопроницаемость палладий-серебряных пленок

В табл. 13-15 и на рис. 23 приведены данные по измерению водородопроницаемости для чистого палладия, палладий-серебряного сплава без покрытия и с модифицированной поверхностью:

Объем водорода V, л – объем газа, проходящего через металлическую перегородку толщиной δ и площадью S в установившемся режиме при заданной температуре T и перепаде давлений p₁ и p₂ выходной и входной сторон мембраны соответственно.

Количество водорода v, моль – количество газа, проходящего через металлическую перегородку:

$$v = \frac{V}{V_M} = V \frac{p_1}{RT},$$

V_м – молярный объем газа при данных температуре и давлении.

Поток водорода Ф, моль/с – количество газа, проходящего в единицу времени t:

$$\Phi = \frac{V}{t}$$

Плотность потока J, моль/(с*м²) – поток через единичную площадь образца:

$$J = \frac{\Phi}{S}.$$

Коэффициент водородопроницаемости Р – величина, численно равная плотности потока через образец единичной толщины при p₂= 101,325 кПа и p₁= 0:

$$P = \frac{J\delta}{\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}}.$$

Таблица 13 – Данные по измерению водородопроницаемости для чистого палладия.

Δp,	V,	ν , 10^{-6}	Φ, 10 ⁻⁹	J,	P, 10 ⁻¹¹
МПа	мл	моль	моль/с	ммоль/(с*м ²)	моль/(с*м ²)*см/Па ^{0,5}
0,1	0	0	0	0	0
0,15	0	0	0	0	0
0,2	0	0	0	0	0
0,3	0	0	0	0	0
0,4	0,03	1,23	2,04	0,026	1,32
0,5	0,07	2,86	4,77	0,061	2,63
0,6	0,12	4,91	8,18	0,104	3,97

Таблица 14 – Данные по измерению водородопроницаемости для палладий-серебряного сплава (Pd-Ag 23 %) без покрытия.

Δp,		ν , 10^{-6}	Φ, 10 ⁻⁹	J,	P, 10 ⁻¹¹
МПа	V, мл	моль	моль/с	ммоль/(c*м ²)	моль/(с*м ²)*см/Па ^{0,5}
0,1	0	0	0	0	0
0,15	0	0	0	0	0
0,2	0	0	0	0	0
0,3	0	0	0	0	0
0,4	0,02	0,818	1,36	0,0173	0,882
0,5	0,055	2,25	3,75	0,0477	2,07
0,6	0,09	3,68	6,13	0,0781	2,98

Таблица 15 – Данные по измерению водородопроницаемости для палладий-серебряного сплава (Pd-Ag 23 %) с модифицированной электролитическим способом поверхностью.

Δp,		$\nu, 10^{-6}$	Φ, 10 ⁻⁹	J,	P, 10 ⁻¹¹
МПа	V, мл	моль	моль/с	ммоль/(c*м ²)	моль/(с*м ²)*см/Па ^{0,5}
0,1	0,01	0,409	0,681	0,0087	1,32
0,15	0,035	1,43	2,38	0,0304	3,28
0,2	0,06	2,45	4,09	0,052	4,47
0,3	0,13	5,31	8,86	0,113	7,09
0,4	0,2	8,18	13,6	0,173	8,82
0,5	0,29	11,9	19,8	0,252	10,9
0,6	0,38	15,5	25,9	0,33	12,6

Как видно из рис. 23, в области избыточного давления до 0,3 МПа водородопроницаемость гладкого образца палладий-серебряного сплава ничтожно мала (меньше погрешности измерения используемой методики - 5 достигает мкл/($cm^2 \cdot c$)), модифицированного мкл/($cm^2 \cdot c$). a 300 Из полученных результатов можно сделать вывод, что водородопроницаемость палладий-серебряной модифицированной мембраны при комнатной температуре в 60 раз выше, чем у палладийсодержащих мембран с гладкой поверхностью, что позволяет использовать эти мембраны в качестве водородно-кислородного (воздушного) сплошного анода топливного элемента.

Эти данные свидетельствуют о том, что модифицирование поверхности приводит к значительным изменениям в кинетических характеристиках процесса хемосорбции водорода на поверхности палладия.

В первую очередь это связано с коэффициентом прилипания, выражающего вероятность того, что конкретная молекула прилипнет к поверхности. Его величина зависит от состояния поверхности металла, в том числе от ее шероховатости – отношения действительной площади поверхности к ее геометрической площади $\sigma_{S} = S/S_{0}$.



Рисунок 23 – Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны для чистого палладия (а), палладийсеребряного сплава без покрытия (б) и с модифицированной электролитическим способом поверхностью (в).

При модифицировании поверхности пленки происходит увеличение действительной площади поверхности, что приводит к значительному увеличению коэффициента прилипания и, соответственно, скорости процесса водородопроницаемости. На рис. 24 приведена зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны с модифицированной поверхностью и линия, полученная методом наименьших квадратов для линейной регрессии. Из графика видно, что экспериментальные результаты хорошо аппроксимируются линией 1 порядка, что согласно литературным данным [112, 158-161] свидетельствует о том, что скорость проникновения водорода лимитируется диссоциацией водорода на поверхности.



Рисунок 24 – Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны для палладий-серебряного сплава с модифицированной электролитическим способом поверхностью.

3.5 Зависимость водородопроницаемости от температуры

В таблице 16 и на рис. 25 представлены данные по измерению скорости прохождения водорода через палладий-серебряную мембрану (Pd-Ag 23%) с модифицированной электрохимическим способом поверхностью при различных температурах.

Таблица 16 – Результаты измерения зависимости водородопроницаемости палладий-серебряной мембраны от температуры.

T, °C	T, K	V, мл	v, 10 ³ мл/(с*м ²)	Ј, моль/(с*м ²)	k, c ⁻¹
25,0	298,15	0,06	0,33	0,014	0,11
30,0	303,15	0,08	0,44	0,018	0,15
40,0	313,15	0,15	0,83	0,032	0,28
50,0	323,15	0,28	1,56	0,059	0,52
60,0	333,15	0,45	2,50	0,092	0,83
70,0	343,15	0,78	4,33	0,154	1,45
80,0	353,15	1,25	6,94	0,240	2,32
90,0	363,15	1,8	10,0	0,336	3,34

На основании зависимости Rln(k) - 1/Т (рис. 26) с использованием уравнения Аррениуса:

$$\begin{split} k &= Ae^{-\frac{E_A}{RT}},\\ \ln(k) &= \ln(A) - E_A \frac{1}{RT},\\ - R\ln(k) &= E_A \cdot \frac{1}{T} - R\ln(A). \end{split}$$

был проведен расчет энергии активации процесса, которая составила 47,9 кДж/моль. Поскольку процесс водородопроницаемости состоит из нескольких стадий, это значение является эффективной (эмпирической)

энергией активации – функцией энергий активации отдельных стадий и соответствует характеристике лимитирующей стадии.



Рисунок 25 – Температурная зависимость плотности потока водорода через палладий-серебряную мембрану (Pd-Ag 23%) с модифицированной электрохимическим способом поверхностью.

Значение 47,9 кДж/моль значительно превышает значение энергии активации для процесса диффузии водорода через палладий, составляющее по данным разных исследований 18-30 кДж/моль [47, 66, 150, 151], что является подтверждением того, что лимитирующей стадией процесса транспорта водорода через мембрану является стадия хемосорбции.



Рисунок 26 – Зависимость Rln(k) от 1/Т для процесса переноса водорода через палладий-серебряную мембрану.

3.6 Сравнение с имеющимися аналогами и возможность практического применения

Водородопроницаемость созданных нами мембран (плотность потока 3,36·10⁻¹ моль/(с*м²) при 383 К) сопоставима с металлическими мембранами, применяемыми при высоких температурах. Так, композитные

Ru/Pd мембраны имеют плотность потока водорода $4,5 \cdot 10^{-1}$ моль/(с*м²) при 773 K [152], мембраны из сплава палладия с серебром и медью – $1,5 \cdot 4,8 \cdot 10^{-1}$ моль/(с*м²) при T = 673-773 K [153], применяемые для разделения газов мембраны на основе палладия имеют максимальный поток $1,7 \cdot 10^{-1}, 2,3 \cdot 10^{-1}$ и $2,8 \cdot 10^{-1}$ моль/(с*м²) при 593, 653 и 723 K соответственно [154, 155]. Мембраны из других материалов (табл.1) имеют более низкую водородопроницаемость.

Значения плотности потока водорода в рабочем диапазоне температур водород-кислородного топливного элемента (25-40 °C) позволят в соответствии с законом Фарадея создать плотность тока на водородном электроде 150-450 мА/см², что сопоставимо с применяемыми в настоящее время топливными элементами, описанными в литературе: 170 мА/см² – высокотемпературный (180 °C) твердополимерный топливный элемент с полибензимидазольной мембраной [156]; 160 мА/см² – при оптимальном содержании полимера для топливных элементов с твердополимерным электролитом [157].

Выводы по главе 3

1. Разработана составная мишень для магнетронного напыления сплавов с использованием пластинок серебра и палладия с различным соотношением их площадей. Для получения оптимальной по механическим и физико-химическим свойствам пленки из серебра и палладия (23 % Ag) предложено использовать мишень с отношением площадей S(Ag)/S(Pd) = 20,8/79,2.

2. Проведено сравнение водородопроницаемости образцов мембран из гладкой и модифицированной палладиевой чернью палладий-серебряной пленки при температуре 298 К и показано резкое увеличение водородопроницаемости (до 60 раз) модифицированной мембраны по сравнению с гладкой при избыточном давлении до 0,3 МПа.

3. Параметры решетки пленок из палладия и серебра с модифицированной поверхностью: до (3,896±0,002 Å) и после (3,900±0,002

А) пропускания через них водорода, соответствует α-фазе твердого раствора водорода в палладии и отсутствию β-фазы, что указывает на устойчивость к дилатации и возможности длительного использования при температуре 20-90 °C и давлении 0,1-0,6 МПа.

4. Зависимость плотности потока водорода от избыточного давления водорода на входной стороне мембраны хорошо аппроксимируется линией первого порядка, что свидетельствует о лимитировании процесса проникновения водорода диссоциацией водорода на поверхности.

5. Значение энергии активации процесса водородопроницаемости составляет 47,9 кДж/моль, что значительно превышает значение энергии активации для процесса диффузии водорода через палладий, составляющее по данным разных исследований 22-30 кДж/моль, и является подтверждением того, что лимитирующей стадией процесса транспорта водорода через мембрану является стадия хемосорбции.

Основные результаты и выводы

1. Получены устойчивые к длительному использованию палладийсеребряные пленки, способные пропускать водород при температуре 25-90 °С и давлении 0,1-0,6 МПа.

2. Использование составной мишени с соотношением площадей S(Ag)/S(Pd) = 20,8/79,2, позволяет методом магнетронного напыления получить оптимальные по механическим и физико-химическим свойствам палладий-серебряные пленки (23 % Ag).

3. Обнаружено резкое увеличение водородопроницаемости (до 60 раз) модифицированной мембраны по сравнению с гладкой при избыточном давлении до 0,3 МПа при температуре 298 К.

4. Параметры решетки палладий-серебряных пленок указывают на отсутствие β-фазы, обуславливающей устойчивость пленки к дилатации и возможность длительного использования при температуре 20-90 °C и давлении 0,1-0,6 МПа.

5. Плотность потока линейно зависит от избыточного давления модифицированной водорода входной стороне мембраны с на поверхностью, что свидетельствует о том, что скорость проникновения водорода лимитируется диссоциацией водорода на входной поверхности мембраны.

6. Экспериментально найденное значение энергии активации процесса водородопроницаемости, составившее 47,9±3,4 кДж/моль, подтверждает, что хемосорбция является лимитирующей стадией процесса транспорта водорода через мембрану.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rothenberger K.S., Cugini A.V., Howard B.H., Killmeyer R.P., Ciocco M.V., Morreale B.D. High pressure hydrogen permeance of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating // Journal of Membrane Science. 2004. V. 244. P. 55–68.

2. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. Сплавы палладия для водородной энергетики // Российский химический журнал. 2006. Т. L. N 4. С. 36-40.

 Knapton A.G. Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes: a review of high permeability materials // Platinum Metals Review. 1977. V. 21. N
 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. V. 18. N 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. V. 286. N 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. V. 89. N 1–2. P. 171–184.

7. Paglieri S.N., Way J.D, Innovations in palladium membrane research// Separation & Purification Reviews. 2002. V. 31. N 1. P. 1–169.

8. Bredesen R., Klette H. Method of manufacturing thin metal membranes / Patent 6086729 US.

9. Lewis, F.A. The Palladium Hydrogen System. N.Y.: Academic Press, 1967. 265 p.

10. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

 Lu G.Q., Diniz da Costa J.C., Duke M., Giessler S., Socolow R., Williams R.H. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective // Journal of Colloid and Interface Science. 2007.
 V. 314. P. 589–603.

12. Hervás J.M.S., Maroño M., Cabanillas A. State of the Art Review on Separation of Hydrogen by Membranes and Water Gas Shift Reaction Catalysts // CHRISGAS. 2005. V. 13. P. 103

 Kluiters S.C.A., Status review on membrane systems for hydrogen separation // Petten, The Netherlands. Energy Center of The Netherlands. 2004. P.
 29.

14. Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R. Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 47. P. 540-551

15. Adhikari S., Fernando S. Hydrogen membrane separation techniques // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006. V. 45. N 3. P. 875-881.

16. Robeson L. M. The upper bound revisited // Journal of Membrane Science. 2008. V. 320. P. 390.

17. Verweij H., Lin Y. S., and Dong J. H. Microporous silica and zeolite membranes for hydrogen purification, Mrs Bulletin. 2006. V. 31. P. 756-764.

18. Saufi S. M., Ismail A. F. Fabrication of carbon membranes for gas separation - a review // Carbon. 2004. V. 42. P. 241.

19. Uemiya S. State-of-the-art of supported metal membranes for gas separation // Separation & Purification Reviews.1999. V. 28. N 1. P. 51-85.

20. Lee S.J., Murkerjee S., Ticianelli E.A., McBreen J. Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells // Electrochimica Acta. 1999. V. 44. N 19. P. 3283–3293.

21. Ahmed S., Krumpelt M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. 2001. N 26 (4). P. 291–301.

22. Koros W.J., Mahajan R. Pushing the limits on possibilities for large scale gasseparation: which strategies? // J. Membr. Sci. 2000. V. 175. P. 181.

23. Барер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Мир, 1948. 504 с.

24. Трепнел Б. Хемосорбция. М.: ИЛ, 1958. 327 с.

25. Захаров А.П., Шарапов В.М., Городецкий А.Е. Проникновение и накопление водорода в металлах в условиях плазменного воздействия // Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1983. С.120-135.

26. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1974. 272 с.

27. Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. Новосибирск: Наука, 1987. 536 с.

28. Фильштих В. Топливные элементы. М.: Мир, 1968. 350 с.

29. Schober T. The niobium-hydrogen system – an electron microscope study. I. Room temperature results // Phys. status solidi (a). 1975. V. 29. P. 395–406.

30. Эйнштейн А. О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты / Собрание научных трудов. М.: Наука, 1966. Т. З. С. 108-117.

31. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966.195 с.

32. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 277 с.

33. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.

34. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 368 с.

35. Старк Дж.П. Диффузия в твердых телах. М.: Энергия, 1980. 240 с.

36. Смирнов А.А. Теория диффузии в сплавах внедрения. К.; Наукова думка, 1982. 168 с.

37. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1974. 272 с.

38. Lepski D. Dynamical theory of hydrogen diffusion in cubic metals // Phys. Stat. Sol. 1969. V. 35. N 2. P. 697-706.

39. Sussmann J.A., Weissman Y. Application of the quantum theory of diffusion to H and D in niobium // Phys. Stat. Sol. 1972. V.53. N 2. P. 412-429.

40. Kagan Xu., Klinger M.I. Theory of quantum diffusion of atoms crystals //J .Phys. C. 1974. V. 7. N 16. P. 2791-2807.

41. Plynn C.P., Stoneham A.M. Quantum theory, of diffusion with application to light interstitials in metals // Phys. Rev. B. 1970. V. N 10. P. 3956-3978.

42. Глесстон С., Лейдлер К., Эйрииг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948. 583 с.

43. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.

44. Alefeld G. Rate theory in solids at low temperatures / Phys. Rev. Lett. 1964. V. 12. N 13. P. 372-375.

45. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 232 с.

46. Соменков В.А., Шильшгейн С.Ш. Фазовые превращения водорода в металлах. М.: МИЭ им. И.В. Курчагова, 1978. 124 с.

47. Колесниченко И.И. Водородопроницаемость и электрокаталитические свойства водородопроницаемых мембран. Дисс. канд. хим. наук. М., 1992. 151 с.

48. Mc Bride R.B., McKinley D.L. A new hydrogen recovery route // Chem. Eng. Progr. 1965. N 61 (3). P. 81.

49. Baker R. Membrane Technology and Applications // New Jersey: John Wiley and Sons. 2004. 138 p.

50. Sakaguchi H. Hydrogen Separation Using LaNi₅ Films // Journal of the Less Common Metals. 1986. V. 126. N 1-2. P. 83-88.

51. Adachi G. Y., Nagai H., Shiokawa J. LaNi₅ Film for Hydrogen Separation // Journal of the Less Common Metals. 1984. V. 97. N 1. P. 9-10.

52. Uemiya S., Matsuda T., Kikuchi E. Hydrogen Permeable Palladium Silver Alloy Membrane Supported on Porous Ceramics // Journal of Membrane Science. 1991. V. 56. N 3. P. 315-325.

53. Uemiya S. Kude U., Sugino K., Sato N., Matsuda T., Kikuchi E. A Palladium Porous-Glass Composite Membrane for Hydrogen Separation // Chemistry Letters. 1988. V. 17. N 10. P. 1687-1690.

54. Uemiya S., et al., Preparation of Thin Palladium Films by Use of an Electroless Plating Technique // Nippon Kagaku Kaishi. 1990. P. 669.

55. Uemiya S., et al., Separation of Hydrogen through Palladium Thin-Film Supported on a Porous-Glass Tube // J. Membr. Sci. 1991. N 56. P. 303.

56. Shu J. Structurally stable composite Pd-Ag alloy membranes: Introduction of a diffusion barrier // Thin Solid Films. 1996. N 286. P. 72.

57. Ward T. L., Dao T. Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes // J. Membr. Sci. 1996. N 153. P. 211.

58. Karnik S.V., Hatalis M. K., Kothare M.V. Towards a palladium micromembrane for the water gas shift reaction: Microfabrication approach and hydrogen purification results // J. Microelectromech. Sys. 2003. V. 12. N 1. P. 93.

59. Gielens F. C., Tong H. D., Rijn C.J.M., Vorstman M.A.G., Keurentjes J.T.F. Microsystem technology for high-flux hydrogen separation membranes // Journal of Membrane Science. 2004. V. 243. N 1-2. P. 203-213.

60. Wilhite B. A., Schmidt M. A., Jensen K. F. Palladium-based micromembranes for hydrogen separation: Device performance and chemical stability // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2004. V. 43. P. 7083-7091.

61. Zhang; Y., Gwak; J., Murakoshi Y., Ikehara T., Maeda R., Nishimura C. Hydrogen permeation characteristics of thin Pd membrane prepared by microfabrication technology // Journal of Membrane Science. 2006. V. 277. N 1-2. P. 203-209.

62. Keurentjes J.T.F., Gielens F.C., Tong H. D., Rijn C.J.M., Vorstman M.A.G. High-flux palladium membranes based on microsystem technology // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2004. V. 43. N 17. P. 4768-4772.

63. Dittmeyer R., Hollein V., Daub K. Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium // J. Mol. Catal. A. 2001. V. 173. P. 135.

64. Tong H. D. Microsieve supporting palladium-silver alloy membrane and application to hydrogen separation // J. Microelectromech. Sys. 2005. N 14. P. 113.

65. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976. 391 с.

66. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькла. М.: Мир, 1981. Т. 1. 475 с.; Т. 2. 430 с.

67. Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова.М.: Наука, 1987. 296 с.

68. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. Оценка влияния растворенного водорода на механические свойства палладия // Физика твердого тела. 2000.
Т. 42, № 7. С. 1158-1160.

69. Металлы и сплавы как мембранные катализаторы / Под ред. В.М. Грязнова, Е.И. Клабуновского. М.: Наука, 1981. 181 с.

70. Гольцов В.А., Латышев В.В., Смирнов Л.И. Диффузия и растворимость водорода в металлах и упорядочивающихся сплавах // Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А. П. Захарова. М.: Наука, 1987. С. 105-143.

71. Scholten J.J.F., Konvalinka J.A. Hydrogen-deuterium equilibration and parahydrogen and orthodeuterium conversion over palladium: Kinetics and mechanism // Journal of Catalysis. 1966. V. 5. N 1. P. 1-17.

72. Красильникова О.К., Грязное В.М. // Изв. АН СССР, серия хим., 1988. N 5. C. 984.

73. Гольцова М.В., Артеменко Ю.А., Жиров Г.И. Гидридные превращения: природа, кинетика, морфология // Альтернативная энергетика и экология. 2014. N 1. C. 71-84.

74. Artemenko Yu.A., Goltsova M.V., Zaitsev V.I. Kinetic and morphological peculiarities of $\alpha \leftrightarrow \beta$ hydride transformations in the Pd-H system // International Journal Hydrogen Energy. 1997. V. 22. P. 343-345.

75. Artemenko Yu.A., Goltsova M.V. Decomposition of solid solution of hydrogen in palladium upon rapid cooling // Physics of Metals and Metallography. 1995. V. 79. P. 150-154.

76. Goltsova M.V., Artemenko Yu.A., Zaitsev V.I. The peculiarities of degassing and hydride $\beta \leftrightarrow \alpha$ hydride transformations in thermodynamically open palladium-hydrogen system // Physics of Metals and Metallography 1997. V. 84. P. 418-420.

77. Goltsova M.V., Artemenko Yu.A., Zaitsev V.I. Kinetics and morphology of the reverse $\beta \leftrightarrow \alpha$ hydride transformation in thermodynamically open Pd-H system // J. Alloys & Compounds. 1999. V. 293-295. P. 379-384.

78. Goltsova M.V., Artemenko Yu.A., Zaitsev V.I. Effect of overheating above the critical point on isothermic $\beta \leftrightarrow \alpha$ transformation in Pd-H system // Physics of Metals and Metallography. 1999. V. 87. P. 523–527.
79. Goltsova M.V., Artemenko Yu.A., Zhirov G.I., Zaitsev V.I. Videoinvestigation of reverse hydride transformations in the Pd-H system // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. N 7-8. V. 27. P. 757-763.

80. Tkacz M., Baranowski B. Solubility of hydrogen in palladium hydride at high pressure of gaseous hydrogen // Roczniki Chemii. Ann. Soc. Chim. Polonorum. 1976. V. 50. P. 2159-2166.

81. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина М.Б., Рошан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 424 с.

82. Goltsov V.A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and the prospects for its use in Metal Science and Engineering // Mater. Sci. & Eng. 1981. V. 49. N 2. P. 109-125.

83. Goltsov V.A., Timofeev N.I., Machikina I.Yu. The phenomenon of controllable hydrogen phase 'naklep' of metals and alloys // Phys. Stat. sol. (a). 1979. V. 55. P. 691-694.

84. Гольцов В.А., Тимофеев Н.И., Кириллов В.А. Водородофазовый наклеп в сплавах палладия // Журнал физической химии. 1980. Т. 54. N 11. С. 2865-2869.

85. Гольцов В.А., Кириллов В.А. Водородофазовый наклеп пластически деформированного палладия // Журнал физической химии. 1980. Т. 54. N 11. C. 2870-2873.

86. Гольцов В.А., Мачикина И.Ю., Тимофеев Н.И. Гидридная пластичность водородофазо-наклепанных металлов и сплавов // Физика металлов и металловедение. 1980. Т. 50. N 6. С. 1299-1303.

87. Тимофеев Н.И., Громов В.И., Берсенева Ф.И., Гольцов В.А. Влияние растворенного водорода на механические свойства палладия // Физика металлов и металловедение. 1980. Т. 49. N 4. C. 874–879.

 Кольцов В.А., Мачикина И.Ю. О гидридной пластичности водородофазонаклепанного палладия // Доклады АН УССР. Сер. А. 1980. N
 С. 85-88. 89. Гольцов В.А., Лобанов Б.А. Изменение субструктуры палладия при водородофазовом наклепе и последующем отжиге. Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. N 3. C. 598-601.

90. Erumkin A.L. Advances in electrochemistry and electrochemical engineering. Hydrogen Overvoltage and Adsorption Phenomena // Electrochemistry. 1983. V. 3. P. 287-391.

91. Берг Ж.Л., Пюсевич И.А., Твердовский И.П. Рентгенографические исследования растворимости водорода в дисперсном и компактном палладии // Журнал физ. химии. 1965. Т. 39. N 5. C. 1861-1064.

92. Shu J., Grandjean B.P.A., Van Neste A., Kalaguine S. Catalytic palladium-based membrane reactors: a review // Canadian Journal of Chemical Engineering. 1991. V. 69. P. 1036 – 1060.

93. Amandussom H., Ekedahl L.G., Dannetun H. Hydrogen permeation through surface modified Pd and PdAg membranes // Journal of Membrane Science. 2001. V. 193. N 1. P. 35–47.

94. 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 composite membranes: long–term stability, life–time estimation and post–process characterization // Journal of Membrane Science. 2009. V. 326. N 2. P. 572–581.

95. Elkina I.B., Meldon J.H. Hydrogen transport in palladium membranes // Desalination. 2002. V. 147. N 1–3. P. 445–448.

96. Савицкий Е.М., Полякова В. П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 278 с.

97. Благородные металлы. Справочник. Под. ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.

98. Мищенко А.П. // В сб.: Металлы и сплавы как мембранные катализаторы. М.: Наука, 1981. С. 56–74.

99. Рошан Н.Р., Полякова В.П. // В сб.: Металлические монокристаллы. М.: Наука, 1990. С. 345–357.

100. Аверцева И.Н., Рошан Н.Р., Мишенко А.П. // Высокочистый водород – процессы получения и использования. Свердловск: Ур. отд. АН СССР, 1989. С. 46-47.

101. Мищенко А.П., Грязное В.М. Журнал физической химии. 1971.Т. 35. № 4. С. 953-955.

102. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R., Slovetsky D.I., Chistov E.M. Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures // Platinum Metals Review. 2011. V. 55. N 1. P. 3-12

103. Massalski T. Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, OH, 1990.

104. Гольцов В.А. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомноводородная энергетика и технология. М.: Атомиздат, 1978. № 1 (2). С. 217.

105. Peters T.A., Stange M., Klete H., Bredesen R. High pressure performance of thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux // Journal of Membrane Science. 2008. V. 316 N 1–2. P. 119–127.

106. Mejdell A.L., Peters T.A., Bredesen R. Experimental investigation of a microchannel membrane configuration with a 1.4 [mu]m Pd/Ag23wt.% membrane–effects of flow and pressure // Journal of Membrane Science. 2009. V. 327. N 1–2. P. 6–10.

107. Klette H., Bredesen R. Sputtering of very thin palladium–alloy hydrogen separation membranes // Membrane Technology. 2005. V. 5. P. 7–9.

108. Mejdell A.L., Klette H., Borg A., Bredesen R. Hydrogen permeation of thin, free-standing Pd/Ag23% membranes before and after heat treatment in air // Journal of Membrane Science. 2008. V. 307. N 1. P. 96–104.

109. Mekonnen W., Arstad B., Klette H., Tucho W.M. Microstructural characterization of self–supported 1.6 [mu]m Pd/Ag membranes // Journal of Membrane Science. 2008. V. 310. N 1–2. P. 337–348.

110. Arsted B., Vnvik H., Klette H. Studies of self–supported 1.6 [mu]m Pd/23wt%Ag membranes during and after hydrogen production in a catalytic membrane reactor // Catalysis Today. 2006. V. 118. N 1–2. P. 63–72.

111. Gade S.K., Thoen P.M., Way J.D. Unsupported palladium alloy foil membranes fabricated by electrolless plating // Journal of Membrane Science. 2008. V. 316. N 1–2. P. 112–118.

112. Байчток Ю.К., Соколинский Ю.А., Айзенбуд М.Б. О лимитирующей стадии проницаемости водорода через мембраны из палладиевых сплавов // Журнал физической химии. 1976. Т. 50. N 6. С. 1543-1546.

113. Richardson O. W., Nicol J., Parnell T. The diffusion of hydrogen through hot platinum // Philosophical Magazine Series 6. 1904. V. 8. N 43. P. 1-29.

114. Ward T.L., Dao T. Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes // J. Membr. Sci. 1996. V. 153. P. 211.

115. Гольцов В. А., Тимофеев Н. И.. Мачикина И. Ю.Ц // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235, № 5. С. 1060–1063.

116. Гольцов В. А., Кириллов В. Л. Влияние водородофазового наклепа на электрические и механические характеристики палладия // Физика металлов и металловедение. 1981. Т. 51. N 5. С. 1024-1028.

117. Goltsov V. A., Timofeeu N. I., Machikina I. Yu. //Phys. status solidi(a). 1979. V. 55. P. 691–698.

118. Холлэнд Л. Нанесение тонких плёнок в вакууме. М.: Госэнергоиздат, 1963.

119. Майселл Л., Глэнг Р. Технология тонких плёнок (справочник). М.: Сов. Радио, 1977. Т. 1.

120. Белянин А.Ф., Пащенко П.В. Конструкции магнетронных распылительных систем (Обзор). Конструирование магнетронных распылительных систем, используемых для производства ГИС и устройств

функциональной микроэлектроники. Бесоногов В.В., Житковский В.Д., Пащенко П.В., Елисеев А.Ю. Конструкции магнетронов для распыления металлов. – Техника средств связи. Сер. ТПО. 1992. № 1-2. С. 6 – 27, С. 28 – 47, С. 48 – 51.

121. Thornton J. A., Greene J. E. Sputter deposition processes. – In Handbook of deposition technologies for films and coatings. Ed. R. F. Bunshan. Noyes Publications. 1994. P. 275 – 345.

122. Майселла Л., Глэнга Р. Технология тонких плёнок. М.: Сов. Радио, 1977.

123. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982.

124. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989.

125. Вершина А.К., Агеев В.А. Ионно-плазменные защитнодекоративные покрытия. Гомель: ИММС НАНБ, 2001.

126. Musil J. Nanostructured hard coatings // Klumer Academic, 2005.

127. Bugaev S. P., Sochugov N. S. Production of large – area coatings on glasses and plastics // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 131. P. 474 – 480.

128. Иевлев В.М., Бурханов Г.С., Максименко А.А., Белоногов Е.К., Донцов А.И., Рошан Н.Р. Структура и свойства конденсированной фольги мембранного сплава Pd-In-Ru // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. N 2. С. 121-127.

129. Бурханов Г. С., Кореновский Н. Л., Клюева Н. Е. Извлечение водорода из сбросовой смеси кремниевого производства с использованием металлических мембран из сплавов на основе палладия // Перспективные материалы. 2007. N 3. C. 62-66.

130. Иевлев В.М., Рошан Н.Р., Белоногов Е.К., Кущев С.Б., Канныкин
С. В., Максименко А.А., Донцов А.И., Глазунова Ю.И.
Водородопроницаемость фольги сплавов Pd – Cu, Pd – Ru и Pd – In – Ru,

полученной магнетронным распылением // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. N 4. С. 422-427.

131. Бурханов Г.С., Илюшин А.С., Кольчугина Н.Б. Фазовая диаграмма системы Lu-Pd в области 0-25 ат.%Lu // Металлы. 1999. N 6. C. 111-114.

132. Иевлев В.М., Бурханов Г.С., Рошан Н.Р., Белоногов Е.К., Максименко А.А., Донцов А.И., Рудаков К.Е. Структура, механические свойства и водородопроницаемость мембранной фольги сплавов Pd-Cu и Pd-Ru, полученной магнетронным распылением // Металлы. 2012. N 6. C 92-101.

133. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 5: / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. С. 1805-1830.

134. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина. Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2006. 672 с.

135. Фролов В.Ю., Барышев М.Г., Джимак С.С., Ломакина Л.В., Болотин С.Н., Петриев И.С Способ получения воды с пониженным содержанием дейтерия / Патент на изобретение № RU 2521627.

136. Фролов В.Ю., Барышев М.Г., Джимак С.С., Ломакина Л.В., Болотин С.Н., Петриев И.С Линия по получению воды с пониженным содержанием дейтерия / Патент на полезную модель № RU 128127.

137. Джусь К. А., Штатный И. Г., Григорьев С. А. Наноструктурные электрокатализаторы для водородного компрессора с твердым полимерным электролитом // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. N 6. С. 90-94.

138. Фролов В.Ю., Барышев М.Г., Джимак С.С., Ломакина Л.В., Болотин С.Н., Петриев И.С Линия электролитического получения воды с пониженным содержанием дейтерия / Патент на полезную модель № RU 134442.

139. Фролов В.Ю., Барышев М.Г., Джимак С.С., Ломакина Л.В., Болотин С.Н., Петриев И.С., Пикула А,А. Мишень для магнетронного напыления металлических сплавов / Патент на полезную модель RU 143793.

140. Барышев М.Г., Болотин С.Н., Петриев И.С., Фролов В.Ю., Джимак С.С. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2014. № 2. С. 20-24.

141. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. Т. 2. М.-Л.: Химия, 1971. 1168 с.

142. Программный комплекс PDWin-4.0. НПО «Буревестник». СПб, 2004. 24 с.

143. Crystallographica Search-Match. OxfordCryo-systems. Version 1999.

144. Барышев М.Г., Болотин С.Н., Петриев И.С., Фролов В.Ю., Джимак С.С. Применение методов электротермического и магнетронного напыления для создания водородопроницаемых металлических катализаторов // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2014. № 2. С. 20-24.

145. Петриев И.С., Болотин С. Н., Фролов В.Ю. Малюк Д.В. Применение метода электротермического напыления для получения водородопроницаемых палладийсодержащих катализаторов // Международная научно-практическая конференция «Научное пространство Европы», Варшава. 2014. С. 93-96.

146. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 3. Меди – Полимерные / редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) [и др.]. М., 1995. 641 с.

147. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 4. Полимерные - Трипсин / редкол.: Зефиров Н. С. (гл. ред.) [и др.]. М., 1995. 639 с.

148. Петриев И.С., Болотин С. Н., Фролов В.Ю. Модифицирование поверхности палладий-серебряной водородопроницаемой мембраны // XVII Международная научно-практическая конференция «Инновационное

развитие: физико-математические и технические науки», Москва. - 2015. С.125-126.

149. Петриев И.С., Барышев М.Г., Болотин С. Н., Фролов В.Ю. Разработка метода модифицирования газовой и электролитной стороны поверхности водородопроницаемого водородного электрода // XXX Международная научно-практическая конференция «Естественные и математические науки в современном мире», Новосибирск. 2015. С. 163-168.

150. Hara S., Caravella A., Ishitsuka M., Suda H., Mukaida M., Haraya K., Shimano E., Tsuji T. Hydrogen diffusion coefficient and mobility in palladium as a function of equilibrium pressure evaluated by permeation measurement // Journal of Membrane Science. 2012. V. 421-422. P. 355-360.

151. Didenko L.P., Savchenko V.I., Sementsova L.A., Bikov L.A. Hydrogen flux through the membrane based on the Pd–In–Ru foil // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. N 1. P. 307-315.

152. Ryi Shin-Kun, Li A., Limb C.J., Graceb J. R. Novel non-alloy Ru/Pd composite membrane fabricated by electroless plating for hydrogen separation // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. V. 36. N 15. P. 9835-9340.

153. Zhao L., Goldbach A., Bao C., Xu H. Structural and permeation kinetic correlations in PdCuAg membranes // ACS Applied Materials & Interfaces. 2014. V. 6. N 4. P. 22408–22416.

154. Barreiro M.M., Marono M., Sanchez J.M. Hydrogen permeation through a Pd-based membrane and RWGS conversion in H_2/CO_2 , $H_2/N_2/CO_2$ and $H_2/H_2O/CO_2$ mixtures // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. V. 39. N 9. P. 4710-4716.

155. Barreiro M.M., Marono M., Sanchez J.M. Hydrogen separation studies in a membrane reactor system: Influence of feed gas flow rate, temperature and concentration of the feed gases on hydrogen permeation // Applied Thermal Engineering. 2015. V. 74. N 5. P. 186-193.

156. Коровин Н.В., Ланская И.И., Славнов Ю.А., Григорьев С.А. Расчет энергоэффективности электрохимической энергоустановки с высокотемпературными твердополимерными топливными элементами // Наука в центральной России. 2013. N 45. C. 23-27.

157. Киселева Е.А., Беренгартен М.Г., Севастьянов А.П., Школьников Е.И. Способ формирования мембранно-электродного блока портативного топливного элемента и его исследование // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2012. Т. 55. N 9. C. 86-90.

158. De Rosset J. Diffusion of Hydrogen through Palladium Membranes // Industrial & Engineering Chemistry., 1960 V. 52, N 6, P 525–528,.

159. Darling A.S., Mech A.M.J. Trennung und Reinigung von Wasserstoff durch Permeation an Membranen aus Palladium-Legierungen // Chemie Ingenieur Technik. 1965. V. 37. N 1. P. 18-27.

160. Родина А.А., Дороничева Н.И. Исследование изменения свойств палладия и некоторых его сплавов при взаимодействии с водородом // Химическая промышленность, 1965. N 12. C. 902–904.

161. Байчток Ю.К., Айзенбуд М.Б., Курковский В.А. Водопроницаемость палладиевых сплавов при высоких давлениях // Химическая промышленность. 1972. N 9. C. 679–682.

Приложение 1.



публичное акционерное общество «Сатурн»

УТВЕРЖДАЮ Генеральный директор Лихоносов С.Д. MI Дата 2016 г. JUPYKAS NE98-K OT 02.09.16 АКТ

об использовании результатов

кандидатской диссертационной работы

Петриева Ильи Сергеевича, аспиранта кафедры радиофизики и нанотехнологий ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет

Комиссия в составе:

председатель, начальник СКТБ-2:	Проценко Н.А.,
зам председателя:	Кулыга В.П.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Структура и газоразделительные свойства мембран на основе палладийсеребряных пленок»», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, рекомендованы к использованию в процессе НИР в работе СКТБ2 предприятия ПАО «Сатурн» г. Краснодар.

Использование полученных в диссертационной работе данных о связи структуры палладиевого модифицирующего покрытия со скоростью переноса водорода в палладиевой мембране позволило повысить водородопроницаемость активированной мембраны. Электрические характеристики электрода созданного на основе данной мембраны сопоставимы с характеристиками применяемого ПАО "Сатурн" гидрофобизированного электрода.

Применение цельнометаллического палладиевого мембранного электрода в химических источниках тока исключает необходимость гидрофобизации, а следовательно и возможную промокаемость электрода, что увеличивает срок эксплуатации изделия в целом.

В перспективе результаты полученные в диссертации Петриева И.С. могут быть использованы при изготовлении устройств для мембранной очистки водорода, работающих при температуре окружающей среды, в отличии от применяемых в настоящее время высокотемпературных устройств.

Проценко Н.А., председатель зам председателя: Кулыга В.П.

Приложение 2.



о внедрении результатов

кандидатской диссертационной работы

Петриева Ильи Сергеевича, аспиранта кафедры радиофизики и нанотехнологий ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет

Комиссия в составе:

Главный инженер Фролов В.Ю.,

инженер: Осс Джимак С.Г.,

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Структура и газоразделительные свойства мембран на основе палладийсеребряных пленок», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, внедрены на предприятии ООО «Протий» г. Краснодар.

Результаты работы показали высокую составляющую необоснованных потерь энергоресурсов при производстве воды с пониженным содержанием дейтерия на использующихся установках на предприятии.

В рамках совместной работы, была реализована модернизация действующей установки, по технологии описанной в патенте (№ RU 134442. Линия электролитического получения воды с пониженным содержанием дейтерия), содержащей разработанный Петриевым И.С. водородный электрод, являющийся бифункциональным, и использующийся в составе топливного элемента, для рекуперации энергии кислород-водородной смеси. При этом на границе газ – металл он служил селективной, диффузионной мембраной разделяющей кислородо-водородную смесь, а на границе металл – электролит катализировал электродную реакцию.

Внедрение и использование результатов работы дало возможность выявить и устранить места необоснованных потерь энергетических ресурсов, что позволит получить ожидаемый экономический эффект в размере 500 тыс. руб. за период с 2016 по 2017 г.г.

Главный инженер:	Ont	Фролов В.Ю.,
инженер:	an	Джимак С.Г.