

[文章编号] 1004-0609(2001)04-0558-04

氢在钯纳米晶薄膜中的扩散^①

杨瑞鹏, 蔡 珣, 陈秋龙

(上海交通大学 国家教育部高温材料与测试开放实验室, 上海 200030)

[摘 要] 采用电刷镀工艺制备了厚度 $< 1 \mu\text{m}$ 的钯膜。AFM 和 SEM 观测表明钯膜由半球型的纳米晶簇构成, 晶簇尺寸在 20~30 nm 之间; 在薄膜中没有发现裂纹和气孔。利用电化学剥离方法测定了氢在 α 薄膜的扩散系数 (298~328 K)。氢的扩散行为符合 Arrhenius 定律。扩散系数比相同温度下体材料的扩散系数低 1 个数量级, 表明晶界阻碍了氢的扩散。

[关键词] 钯; 氢; 纳米晶; 扩散

[中图分类号] TQ 153

[文献标识码] A

由于对氢有高选择性^[1], 钯膜作为一种气体感应器和催化剂材料, 近年来受到各国材料研究者的重视。一般的商用钯膜厚度在 200 μm 以上, 虽然有高的选择性, 但因为厚度大使氢的扩散流量很低^[2]。因此, 在这些应用中, 一个很重要的方面是尽量降低钯膜的厚度。但是由于钯吸氢的特性在薄膜制备过程中容易引起气孔和氢脆而导致薄膜出现裂纹等缺陷, 一般的工艺方法很难制备超薄钯膜, 对钯膜的制备工艺与氢在钯膜中扩散的研究大多集中于 5 μm 及以上的钯膜。磁控溅射^[3]、化学沉积 (CVD)^[4] 和化学镀^[5] 等技术已被用于超薄钯膜的制备。磁控溅射技术对膜的成分、厚度和结构都有很好的控制, 但成本高、效率低。PVD 钯膜与基体的结合强度低。通过 CVD 工艺也可得到超薄薄膜, 但不能制备大面积的薄膜而且对原材料的纯度要求很高, 工艺条件苛刻^[6]。化学镀过程中会产生氢气, 不能避免在镀层中出现气孔而且很难控制膜厚、与基体的结合也较低^[7], 不是一种合适的研究手段。因此, 在该领域内需要以下两方面的研究: 1) 能够制备 5 μm 以下的连续致密的钯膜而且方便、经济的工艺方法; 2) 氢在超薄钯膜的扩散性能的研究。作者利用电刷镀技术制备了厚度小于 1 μm 的无缺陷钯膜, 并用电化学剥离方法对氢在钯膜中的扩散性能进行了研究。

1 实验

1.1 钯膜制备

基底材料为紫铜 (12.0 cm $\times$ 0.8 cm $\times$ 0.2 cm), 镀前先进行打磨、抛光、电净和活化处理。电刷镀液配方^[8]为: 氯化钯 5~10 g/L, 亚硝酸钠 10~20 g/L, 氯化铵 60~100 g/L, 添加剂适量。所用试剂均为化学纯, 并用去离子水配制, 溶液的 pH 值为 9.0。采用 KDD-30 型刷镀电源, 通过控制刷镀消耗的电量实现对镀层厚度的控制。工艺参数为: 电压 7~9 V, 镀笔运动速度 5~7 m/min。在 Nanoscope IIIa 原子力显微镜和 ARMY1800 扫描电镜上分别对镀层的表面和截面进行观察。

1.2 氢扩散系数的测定

采用电化学剥离方法测定氢的扩散系数。采用 273A 电化学综合测试系统 (美国 EG&G PAR 公司) 和普通玻璃三室电解池, 辅助电极为环状铂丝, 参比电极为饱和甘汞电极。试样基体部分用石蜡密封, 只留钯薄膜接触电解液 (6 mol/L KOH), 接触面积为 1 cm²。电化学剥离时, 首先将钯薄膜电极在 -0.83 V (vs Hg|HgO) 阳极极化 10 min, 使钯膜在极化过程中吸收的氢原子分布均匀, 接着电压跃阶到 -0.45 V (vs Hg|HgO) 阳极极化, 系统每 100 ms 记录一次放电电流。

2 实验结果与讨论

2.1 薄膜微观形貌和结构

图 1 和图 2 所示分别为薄膜表面的 AFM 和 SEM 组织。薄膜连续致密, 由球型的纳米晶簇构成, 晶簇的直径在 20~30 nm 之间。薄膜表面没有

① [收稿日期] 2000-11-07; [修订日期] 2001-01-15

[作者简介] 杨瑞鹏 (1972-), 男, 博士研究生。

出现裂纹和气孔。由图 2 可见, 薄膜厚度均匀, 与基体结合良好, 没有出现剥层。

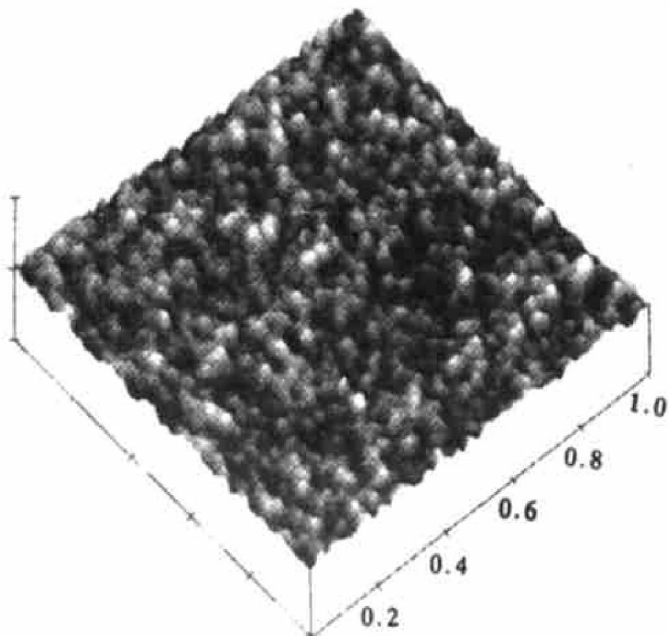


图 1 电刷镀钯薄膜表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of brush plated Pd thin film by AFM

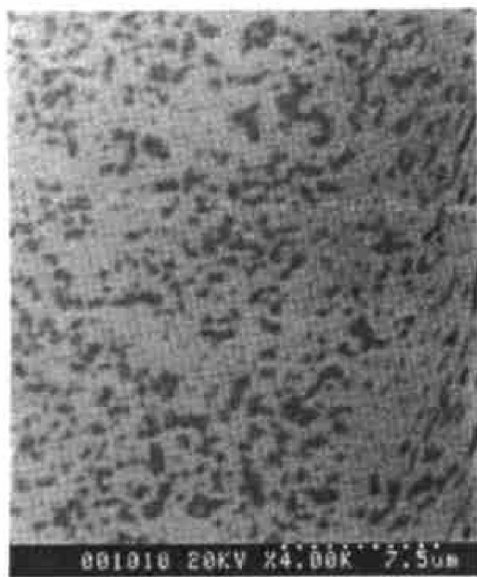


图 2 电刷镀钯截面

Fig. 2 Cross section of brush plated thin film by SEM

对于球型晶粒, 围绕晶界的变形组织所占的体积分数 φ_t 为^[9]

$$\varphi_t = \frac{3\Delta}{d} \quad (1)$$

式中 Δ —变形组织的平均厚度; d —晶粒直径。对于钯电刷镀薄膜, $d = 20 \sim 30 \text{ nm}$, 当 $\Delta > 1 \text{ nm}$ 时, 薄膜中将有超过 10%~20% 以上的原子位于围绕晶界的变形组织中。因此, 钯薄膜可以看作由两

部分构成: 由纳米晶簇构成的晶体单元和致密度较低的晶界单元。

2.2 氢的扩散

在剥离试验中, 氢的扩散系数由下面的方程计算^[10]:

$$J_H = (c_0 - c^*) D_H / L^2 \cdot \exp(-\pi^2 D_H t / 4L^2) \quad (2)$$

式中 J_H —放电电流密度, c_0 —氢初始浓度, c^* —阳极极化时薄膜表面的氢浓度, D_H —扩散系数, L —薄膜厚度。因此, $\ln(J_H)$ 与 t 成线性关系, 由 $\ln(J_H) - t$ 曲线的斜率 $-\pi^2 D_H / 4L^2$ 可以求得 D_H 。

根据法拉第定律, 薄膜中的含氢量由总的放电电量测定。文献[10]中计算电量的方法是直接在 $I - t$ 曲线上积分, 但受测量精度限制, 0.01 mA 以下的电流无法记录, 这一部分电流产生的电量被舍弃, 氢含量计算不准确。作者进行了以下改进。

总的电量 Q 为:

$$Q = \int_0^\infty I(t) dt = \int_0^{3L^2/\pi^2 D_H} I(t) dt + \int_{3L^2/\pi^2 D_H}^\infty I(t) dt \quad (3)$$

而

$$I(t) = J_H(t) \cdot S \quad (4)$$

把方程(2)和(4)代入方程(3), 得

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^{3L^2/\pi^2 D_H} I(t) dt + \int_{3L^2/\pi^2 D_H}^\infty J_H \cdot S dt = \\ &= \int_0^{3L^2/\pi^2 D_H} I(t) dt + \int_{3L^2/\pi^2 D_H}^\infty S \cdot \\ &\quad (c_0 - c^*) D_H / L^2 \cdot \\ &\quad \exp(-\pi^2 D_H / 4L^2 \cdot t) dt = \\ &= \int_0^{3L^2/\pi^2 D_H} I(t) dt + \\ &\quad \frac{4 \cdot S \cdot (c_0 - c^*)}{\pi^2} \exp(3/4) \end{aligned} \quad (5)$$

根据方程(2), 当 $t = 0$ 时, 电流密度 J_{H_0} 为

$$J_{H_0} = (c_0 - c^*) \cdot D_H / L^2 \quad (6)$$

把方程(4)代入方程(6), 得

$$(c_0 - c^*) \cdot S = I_0 \cdot L^2 / D_H \quad (7)$$

把方程(7)代入方程(5), 得

$$Q = \int_0^{3L^2/\pi^2 D_H} I(t) dt + 0.86 I_0 \cdot L^2 / D_H \quad (8)$$

等式右边第一项可由 $\ln(I) - t$ 曲线 0~ $3L^2/\pi^2 D_H$ 时间段(非线性部分)直接积分, 第二项中 D_H 和 0

时刻的线形电流 I_0 可由 $\ln(I) - t$ 曲线的直线部分作图确定。上述计算包含了无穷小的电流所产生的电量,从而减小了测量精度引起的误差。

图3所示为厚度等于890 nm时充氢钯膜在300 K阳极极化时的 $I - t$ 曲线。总的电荷数为3.22 mC (0.0031 H/Pd), 因此 Pd+H 处于 α 相 (< 0.008 H/Pd)。图4所示为扩散系数的阿伦尼乌斯曲线。由图4可得:

$$D_H = 3.9 \times 10^{-4} \exp(27.1/RT) \quad (9)$$

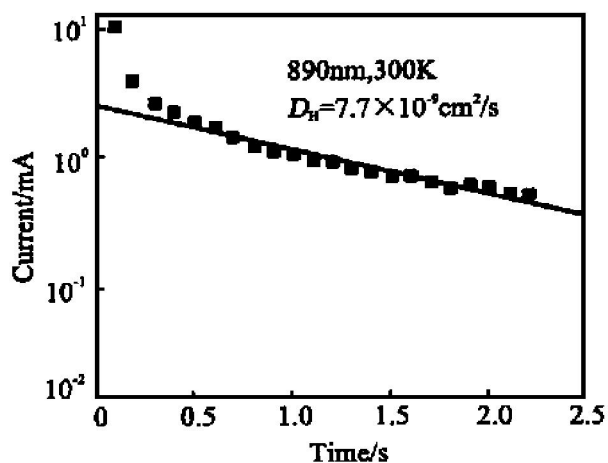


图3 Pd膜阳极极化时的 $I - t$ 曲线

Fig. 3 Current vs discharge time of Pd thin film

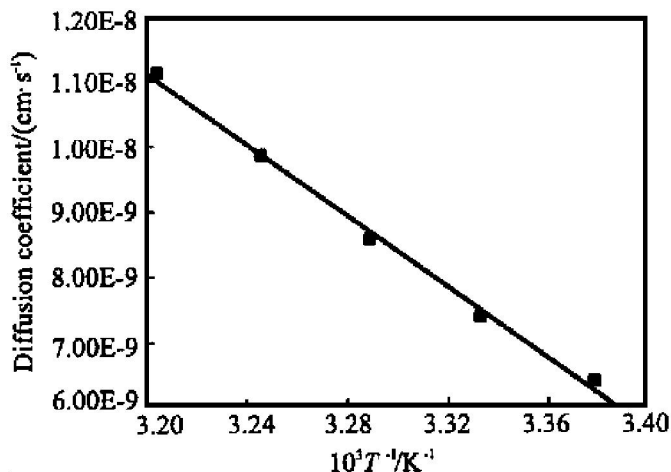


图4 扩散系数的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 4 Arrhenius plots of D_H in Pd thin film

即氢在电刷镀钯薄膜中的扩散激活能 E_a 和扩散常数 D_0 分别为 27.1 kJ/mol 和 $3.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。与体材料的 E_a (22.2 kJ/mol) 和 D_0 ($2.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) 相比^[10], 可知氢在电刷镀钯薄膜中的扩散激活能 E_a 与体材料的接近, 而扩散常数小一个数量级。

由于氢原子体积小, 易于扩散进入金属内部。进入金属内部的氢原子可以存在于点阵的空隙位置及能捕获的缺陷即氢陷阱中。一般而言, 溶解于点

阵的氢原子也可以进入氢陷阱。晶界影响溶质原子在晶体内的扩散^[11], Mütschele 和 Kirchheim^[12] 认为晶界中有许多服从高斯分布的低能量位置, 氢在进入钯晶体后首先占据低能位置然后才进行扩散。钯电刷镀薄膜由纳米晶簇构成, 与普通体材料相比含有大量的晶界, 从而具有更多的低能位置即氢陷阱。于是在氢占满低能位置之前, 低能位置成为减小氢扩散的陷阱。在电化学剥离试验中, 钯电刷镀薄膜处于 α 相状态, 含氢量很小, 远小于氢在钯中的最大溶解度 (0.63 H/Pd), 故氢主要被氢陷阱捕获, 氢的扩散被阻挡, 扩散系数下降。

3 结论

- 1) 利用电刷镀技术可获得厚度低于 2 μm 的钯膜, 钯膜中没有出现裂纹和气孔, 与基体结合良好。
- 2) 电刷镀钯膜由直径 20~30 nm 的晶簇构成。
- 3) 当钯膜处于 α 相时, 氢在钯膜中的扩散常数比体材料中低 1 个数量级, 而扩散激活能相近。
- 4) 钯膜晶界中大量的低能量位置起到了氢陷阱的作用, 在薄膜含氢量低时, 阻碍了氢在钯膜中的扩散。

[REFERENCES]

- [1] Collins J P, Schwartz R W, Sehgal R, et al. Catalytic dehydrogenation of propane in hydrogen permselective membrane reactors [J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35: 4398.
- [2] Nam S-E, Lee K-H. A study on the palladium/nickel composite membrane by vacuum electrodeposition [J]. J Membr Sci, 2000, 170: 99.
- [3] Gobina E, Hughes R. Ethane dehydrogenation using a high temperature catalytic membrane reactor [J]. J Membr Sci, 1994, 90: 11.
- [4] Xomeritakis G, Lin Y S. Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapor deposition [J]. J Member Sci, 1996, 120: 261.
- [5] Collins J P, Way J D. Preparation and characterization of a composite palladium-ceramic membrane [J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32: 3006.
- [6] MA Sheng-li, LI Yan-huai, NAN Jun-ma, et al. Pulsed DC plasma enhanced chemical vapor deposited TiN/Ti (C, N) multilayer coatings [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(4): 489-492.

- [7] Seung-Eun Nam, Sang-Hak Lee, Kew-Ho Lee. Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition [J]. J Membr Sci, 1999, 153: 173.
- [8] YANG Ruipeng, CAI Xun, CHEN Qirong. Brushing-plating Palladium Deposits and Technology for Micromotor Commutators [P]. CN99116933. 6.
- [9] Yang Li, Cheng Yang-Tse. Hydrogen diffusion and solubility in palladium thin film [J]. Int J Hydrogen Energy, 1990, 21: 283.
- [10] Hideki hagi. Diffusion coefficient of hydrogen in palladium films prepared by RF sputtering [J]. Materials Transaction, JIM, 1990, 31: 957.
- [11] QIN Wen, CHEN Zhenhua, HUANG Peiyun, et al. Diffusion activation enthalpy of nanocrystalline metals [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(4): 769– 771.
- [12] Mutschele T, Kirchheim R. Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary [J]. Acta Metallurgic, 1987, 21: 1104.

Hydrogen diffusion in palladium nano-crystal film

YANG Ruipeng, CAI Xun, CHEN Qirong

(Key Lab of the Ministry of Education for High Temperature Materials & Testing,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, P. R. China)

[Abstract] Thin (less than 1 μm) and continuous palladium film was fabricated by brush plating. The topography and cross-sections of the film were characterized by atom force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that there are no cracks and pinholes in the film. The film is made up of spherical nano-clusters. The size of most clusters is 20~ 30 nm. The hydrogen coefficient, D_{H} , in the Pd film was measured by electrochemical stripping method in the Pd-H solid solution (α phase) at the temperature ranging from 298 to 328 K. The D_{H} is 1 order of magnitude smaller than that in the bulk. An equation is given to calculate the total charge due to hydrogen diffusion. The D_{H} vs $1/T$ plots show that the film follows Arrhenius behavior, $D_{\text{H}} = D_0 \exp(-E_a/RT)$, with a activation energy larger than that in bulk Pd. The diffusion of hydrogen was suffered by the crystal interface.

[Key words] palladium; hydrogen; diffusion; nano-crystal

(编辑 黄劲松)