

УДК 541.128; 541.145

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ПЛЕНКИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Pd, Pt, Au/Pd)

А. А. Настулявичус¹, Н. А. Смирнов¹, Е. В. Ултургашева¹, С. П. Бабина¹,
Д. А. Заярный¹, В. Ю. Тимошенко^{1,2}, А. О. Левченко¹, Фам Хонг Мин³,
Фам Ван Донг³, С. И. Кудряшов¹

В работе было проведено исследование пленок, полученных методом магнетронного напыления, благородных металлов платиновой группы (Pd, Au/Pd, Pt) толщиной 25–350 нм до и после взаимодействия с водородом. Для анализа структуры и морфологии пленок использовались методы оптической, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Измерение электрического сопротивления проводилось с использованием четырехзондового метода.

Ключевые слова: пленки, благородные металлы, метод лазерно-индуцированного прямого переноса, катализ, адсорбция водорода.

Введение. Благородные металлы платиновой группы, такие как палладий и платина, находят широкое применение во многих областях, например, в катализе [1, 2], сенсорике [3], электронике [4, 5]. Учитывая высокую каталитическую активность этих металлов в химических и электрохимических реакциях, разработка каталитических поверхностей с контролируемыми размерами частиц является важной задачей [6]. Особый интерес представляет взаимодействие таких поверхностей с водородом, определяющее их эффективность в таких областях, как гидрирование органических соединений, создание сенсоров водорода и разработка топливных элементов [7–9]. Адсорбция водорода является фундаментальным процессом, имеющим большое значение для катализа и промышленности. Понимание механизмов адсорбции водорода и факторов, влияющих на этот процесс, позволяет разрабатывать более эффективные катализаторы и материалы для различных промышленных применений.

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: nastulyavichusaa@lebedev.ru.

² МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1.

³ Институт физики, Вьетнамская академия науки и технологии, Ханой, Вьетнам.

Палладий обладает высокой способностью поглощать водород, что делает его перспективным для сенсоров и хранения водорода. Кроме того, взаимодействие палладия с водородом приводит к изменению его свойств – образованию гидрида палладия (PdH), что влияет на структуру, механические, электрические и химические свойства палладия [10, 11]. Также происходит изменение оптических и механических свойств [12].

Введение золота в палладий может улучшить его каталитические характеристики и устойчивость [13]. Добавление золота может изменить электронную структуру поверхности и облегчить диссоциацию молекулы водорода на атомы [14]. Золото может влиять на количество водорода, которое адсорбируется на поверхности палладия и абсорбируется в его объеме, что может быть полезно для создания селективных мембран для разделения водорода или для улучшения характеристик материалов для хранения водорода [15–17].

Платина, в свою очередь, является ключевым катализатором в электрохимических процессах топливных элементов. Платина эффективно активирует связи в молекулах реагентов, облегчая протекание химических реакций, и катализирует множество различных реакций, включая окисление, восстановление, гидрирование, дегидрирование, изомеризацию, крекинг и другие [18].

В настоящей работе исследовано влияние водорода на структуру, оптические и электрические свойства тонких пленок палладия, золота-палладия и платины различной толщины.

Экспериментальная часть. Подготовка пленок осуществлялась посредством напыления металла на стеклянную (кремниевую) подложку в атмосфере аргона в магнетронной напылительной установке (Quorum, Великобритания). Толщина пленки варьировалась от 25 до 350 нм.

Для характеристики пленок использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) TESCAN (Брно, Чехия) с приставкой (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС), Aztec One, Oxford Instruments) для химического микроанализа при ускоряющем напряжении 5 кэВ.

Спектры пропускания образцов были сняты в диапазоне 200–1000 нм (СФ-2000). Рентгеноструктурный анализ выполнялся с помощью рентгеновского дифрактометра РАДИАН ДР-02. Использовалось излучение медной рентгеновской трубки с никелевым фильтром (Cu-K α). Анализ полученных дифрактограмм проводился в программе QualX с использованием открытой базы Crystallography Open Database.

Образцы палладиевых пленок помещались в герметичную металлическую цилиндрическую кювету размерами 2.5×7 см². В этой кювете сначала создавался вакуум с помощью пластинчато-роторного вакуумного насоса (до ~ 25 Па). Затем в кювету напускался водород (99.9%) до давления ~ 1 атм, и образцы выдерживались в такой среде в течение 1 часа (рис. 1). После этого образцы извлекались и исследовались методами оптической спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Измерение сопротивления осуществлялось с использованием четырехзондового метода на цифровом миллиомметре VC480C+ ViCi, позволяющем определять их сопротивление с разрешением до 0.01 миллиома (мОм). По полученным сопротивлениям производился пересчет для поверхностного сопротивления.

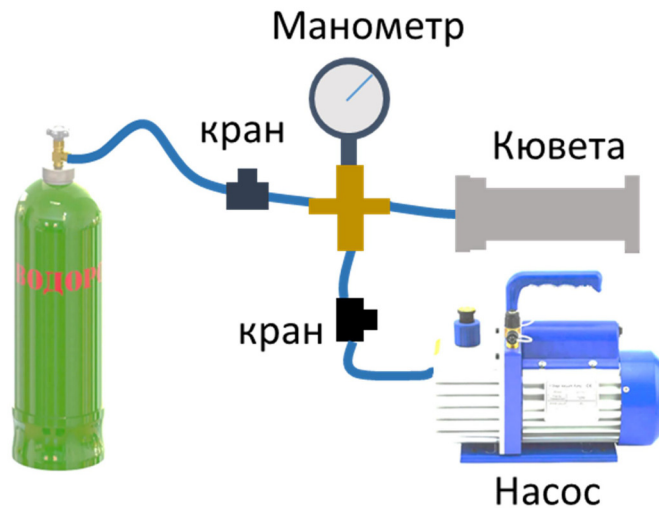


Рис. 1: Схема эксперимента.

Результаты и обсуждение. В результате взаимодействия металлических пленок с водородом наблюдалось изменение цветовой гаммы их поверхности (рис. 2(а)). Для Pd-содержащих пленок выявлено изменение оптической прозрачности материала (потемнение), что может свидетельствовать как о восстановлении оксида палладия до металлического состояния, так и о формировании комплексов палладий-водород.

Также наблюдалось растрескивание более толстых образцов Pd и Au/Pd после взаимодействия с водородом (рис. 2(б)). Наличие дефектов на пленке может способствовать возникновению микроскопических трещин. С увеличением толщины пленки наблюдается увеличение кристаллитов, что в свою очередь может приводить к возникновению упругих напряжений в структуре металла и разрушению пленок [19].

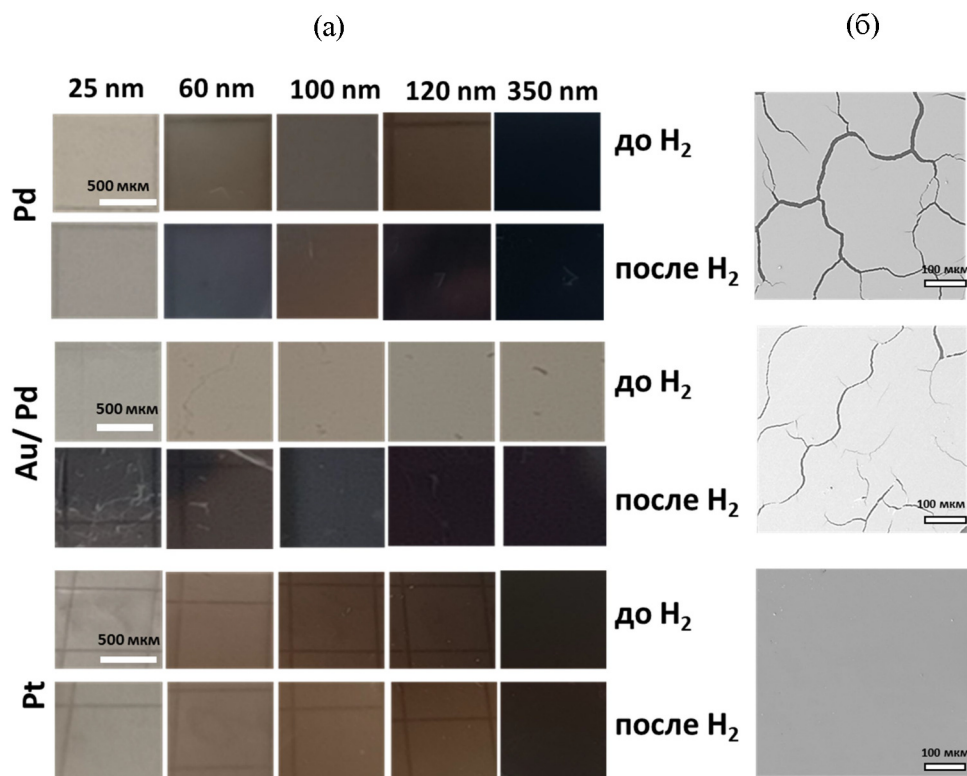


Рис. 2: Снимки пленок до и после взаимодействия с водородом.

Спектры пропускания пленок исследовались в диапазоне 200–1000 нм. После взаимодействия с водородом пропускание пленок падает (для более тонких пленок в случае палладия почти на 20–30% в зависимости от толщины в диапазоне от 550 до 1000 нм).

Кроме того, учитывая, что в пленке палладия содержится до 25% кислорода (рис. 3(а)), после взаимодействия с водородом происходит восстановление PdO до Pd , что приводит к формированию металлической пленки, которая отражает большую часть падающего света. Водород участвует в химической реакции, изменяющей состав решетки, а не просто растворяется в ней, и, в конечном итоге, образует металлическую фазу. При 1 атмосфере небольшое количество растворенного водорода (α -фаза) может присутствовать. Для пленки 350 нм пропускание меняется слабо. Для пленок Au/Pd , несмотря на то что содержание палладия составляет 70%, пропускание в целом меньше, чем для пленок палладия, и воздействие с водородом не приводит к каким-либо значительным изменениям.

Снижение пропускания для тонких пленок платины после взаимодействия с водородом составляет до 10%.

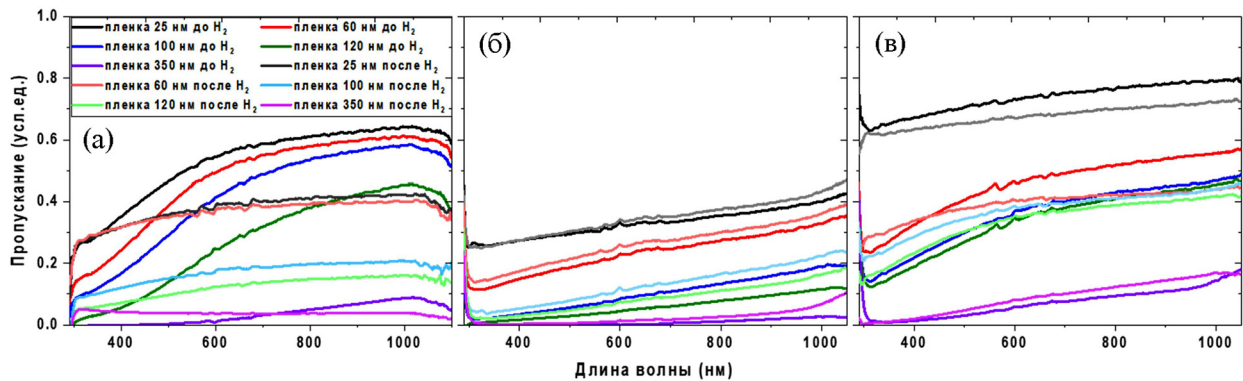


Рис. 3: Спектры пропускания для пленок Pd (а), Au/Pd (б) и Pt (в) для разных толщин до и после взаимодействия с водородом.

Элементный состав образцов исследовался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 4). Содержание металла (Pd, Au, Pt) незначительно менялось. Для пленок палладия после взаимодействия с водородом содержание кислорода уменьшается в 10 раз. Для пленок Au/Pd и Pt содержание кислорода меняется в меньшей степени, что связано в том числе и с тем, что изначально оксида в них меньше.

Дифрактограммы для пленок толщиной 350 нм (рис. 4 (г)–(е)), показали, что наибольшее изменение наблюдается для палладия. Мы видим, что после воздействия водорода полностью пропадает пик PdO (плоскость (101)), трансформируясь в пик чистого палладия (плоскость (111)). Для пленки Au/Pd определяются 3 пика при углах $\approx 38.7^\circ$, 44.8° , 66.5° , соответствующим плоскостям (111), (200) и (220). Палладий и золото, имея одинаковое строение кристаллической решетки, при совмещении образуют такую же решетку с промежуточным размером, твердый раствор замещения. При изучении дифракционной картины для пленки Pt было установлено, что дифракционные пики при углах 39.9° , 46.1° , 67.5° относятся к плоскостям (111), (200), (220), соответственно, и указывают на то, что плёнка Pt имеет гранецентрированную кубическую структуру [20]. Значительных изменений после взаимодействия с водородом также не обнаружено.

Измерение сопротивления пленок палладия до и после взаимодействия с водородом показало резкое увеличение электропроводности пленки по мере восстановления PdO до Pd (см. рис. 5(а)). Для пленки 350 нм сопротивление не было измерено из-за механического разрушения пленок. Для пленок Au/Pd поверхностное сопротивление варьируется в зависимости от толщины от 50 до 275 Ом/см² (рис. 5(б)). В результате

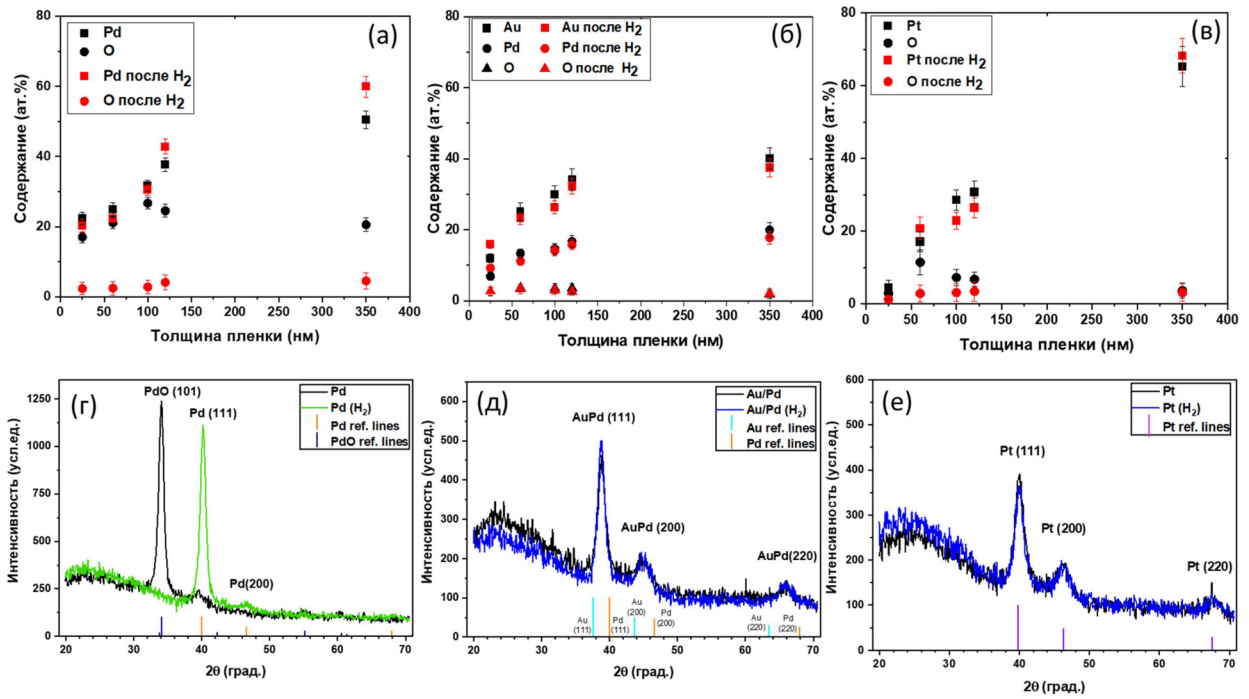


Рис. 4: Содержание пленок Pd (а), Au/Pd (б) и Pt (в) до и после взаимодействия с водородом (а)–(в) и дифрактограммы для пленок с толщиной 350 нм (г)–(е).

взаимодействия их с водородом, электропроводность слабо улучшается. Для платиновой пленки наибольшее изменение наблюдается для толщины $d = 10$ нм (рис. 5(в)). Это связано с тем, что платина абсорбирует водород на поверхности, и для более тонких пленок эффект изменения поверхностного сопротивления более ярко выражен.

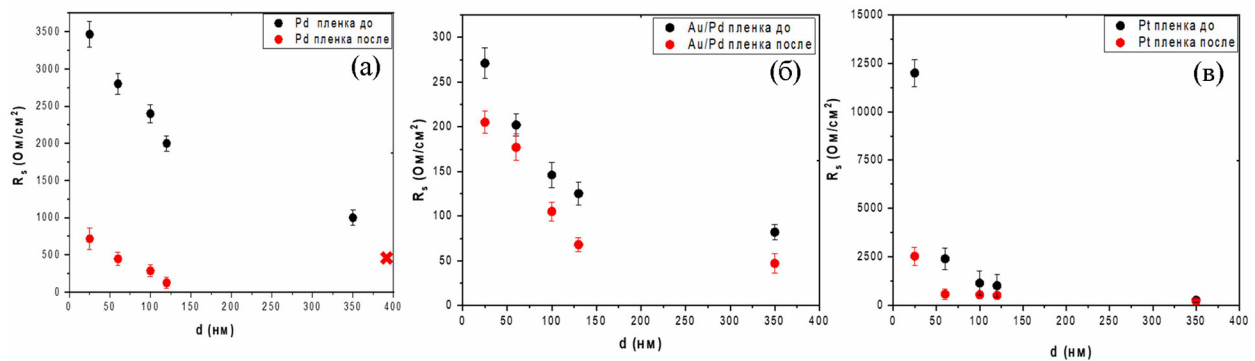


Рис. 5: Зависимости поверхностного сопротивления пленок Pd (а), Au/Pd (б) и Pt (в) от толщины пленки d до и после взаимодействия с водородом.

Электропроводность платиновой пленки незначительно уменьшается из-за абсорбции водорода, хотя изменение небольшое, так как растворимость водорода в платине невелика.

Заключение. В результате исследования влияния водорода на пленки благородных металлов (Pd, Au/Pd и Pt) было выявлено, что наибольшие изменения наблюдаются для пленок палладия, что, вероятно, связано с тем, что изначально пленка окислена. Основным процессом, происходящим при взаимодействии водорода с PdO, является восстановление его до металлического Pd. Для пленок Au/Pd выявлены незначительные изменения свойств после взаимодействия с водородом. Хотя платина и не образует стабильных гидридов как палладий, она все же абсорбирует водород в свою кристаллическую решетку, хотя и в меньшей степени. Растворимость водорода в платине при этих условиях невелика, но заметна и проявляется в небольших изменениях в электрических свойствах и механических напряжениях.

Исследования взаимодействия пленок палладия, золота/палладия и платины с водородом имеют перспективы в области катализа, энергетики и сенсорики.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2023-603).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] H. Dong, J. Zhao, J. Chen, et al., *Int. J. Miner. Process.* **145**, 108 (2015). DOI: 10.1016/j.minpro.2015.06.009.
- [2] A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca, *Chem. Rev.* **118**(4), 2249 (2018). DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00443.
- [3] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**(20), 3750 (2001). DOI: 10.1002/1521-3773(20011015)40:20<3750::AID-ANIE3750>3.0.CO;2-6.
- [4] E. Alonso, F. R. Field, R. E. Kirchain, *IEEE*, pp. 1–6 (2008). DOI: 10.1109/ISEE.2008.4562902.
- [5] M. Lee, C. Y. Park, S. Sim, et al., *Adv. Electron. Mater.* **8**(10), 2101282 (2022). DOI: 10.1002/aelm.202101282.
- [6] C. R. Rao, D. C. Trivedi, *Coord. Chem. Rev.* **249**(5–6), 613 (2005). DOI: 10.1016/j.ccr.2004.08.015.
- [7] M. K. Kumar, S. Ramaprabhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **32**(13), 2518 (2007). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.02.002.

- [8] E. Antolini, *Energy Environ. Sci.* **2**(9), 915 (2009). DOI: 10.1039/B822648H.
- [9] B. Toksha, P. Gupta, M. Rahaman, *Chem.–Asian J.* **19**(16), e202400127 (2024). DOI: 10.1002/asia.202400127.
- [10] Б. Ляхов, В. Котенев, А. Цивадзе, *Физикохимия поверхности и защита материалов* **58**(1), 33 (2022). DOI: 10.1134/S2070205121060150.
- [11] Е. А. Шутаев, В. А. Гребенщикова, Н. Н. Матвеев и др., *Оптика и спектроскопия* **131**(3), 419 (2023). DOI: 10.1134/S0030400X23040185.
- [12] A. Kawasaki, S. Itoh, K. Shima, T. Yamazaki, *Mater. Sci. Eng. A* **551**, 231 (2012). DOI: 10.1016/j.msea.2012.05.011.
- [13] G. L. Brett, P. J. Miedziak, N. Dimitratos, et al., *Catal. Sci. Technol.* **2**(1), 97 (2012). DOI: 10.1039/C1CY00254F.
- [14] L. Zhang, Z. Xie, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **45**(14), 3916 (2016). DOI: 10.1039/C5CS00958H.
- [15] J. K. Edwards, A. F. Carley, A. A. Herzing, et al., *Faraday Discuss.* **138**, 225 (2008). DOI: 10.1039/B705915A.
- [16] X. Gu, Z. H. Lu, H. L. Jiang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**(31), 11822 (2011). DOI: 10.1021/ja200122f.
- [17] S. Han, C. B. Mullins, *Acc. Chem. Res.* **54**(2), 379 (2020). DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00642.
- [18] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, *Chem. Soc. Rev.* **44**(8), 2168 (2015). DOI: 10.1039/C4CS00484A.
- [19] В. А. Шутаев, В. А. Матвеев, Е. А. Гребенщикова и др., *Оптика и спектроскопия* **129**(9), 1183 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21090204.
- [20] M. Sener, A. Altuntepe, R. Zan, N. Kilinc, *Front. Nanotechnol.* **7**, 1599264 (2025). DOI: 10.3389/fnano.2025.1599264.

Поступила в редакцию 29 октября 2025 г.

После доработки 6 ноября 2025 г.

Принята к публикации 7 ноября 2025 г.