

Ta 表面氧含量的调控及 Pd/Ta 复合膜的制备研究

李广忠, 王 昊, 李亚宁

(西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

摘要: 以 Ta 箔为研究对象, 分别采用机械抛光和化学抛光的方法进行了 Ta 箔表面氧含量的调控研究, 研究结果表明, 机械抛光目前较难获得相对“洁净”的 Ta 表面, 需结合氩离子溅射才可以获得氧含量很低的 Ta 膜; 化学抛光能获得相对“洁净”的 Ta 表面。Ta 箔表面经化学抛光处理后, 进行 Pd/Ta 复合膜的化学镀制备研究。通过控制化学镀的时间, 在 Ta 箔表面获得了完整均匀且无孔洞的 Pd 膜, 该 Pd 膜的厚度约 2.8 μm 。

关键词: Ta; 表面处理; Pd/Ta 复合膜; 化学镀

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)07-2505-06

Pd 及其合金膜是最常用的氢分离膜, 可实现氢气与其他杂质气体的分离^[1-3]。V 族金属 Nb、V、Ta 等在合适温度下比 Pd 的氢渗透系数高 1~2 个数量级, 且成本仅为 Pd 的几十分之一, 故在氢及其同位素的分离纯化领域具有广阔的应用前景^[4-8]。由于难熔金属 Ta 及其合金熔点高(约 3000 $^{\circ}\text{C}$), 故具有耐高温特性和良好的化学稳定性。除此之外, Ta 及其合金具有优异的加工和力学性能等特性, 非常适用于中高温工况下分离氢气^[9-10]。

然而, Ta 金属由于缺乏对氢分子的催化解离活性且表面易形成对氢原子渗透有阻滞作用的致密氧化膜, 导致其工程应用时的渗氢速率并不高^[11]。针对 V 族金属存在表面易氧化等问题, 美国 Los Alamos 实验室的 Peachey 等^[12]于 20 世纪 90 年代开展了 Pd/Ta 复合金属膜及其透氢性能的研究, 将 1 μm 厚的 Pd 膜经化学镀沉积到 Ta 基体表面, 获得的 Pd/Ta 复合金属膜的透氢速率是纯 Pd 膜的 6 倍以上, 且在 300 $^{\circ}\text{C}$ 左右, Pd 膜层与 Ta 基体之间几乎不会发生互扩散。韩国科学技术学院燃料电池研究中心的 Jo 等^[13-14]利用自制的 Pd/Ta 复合膜进行透氢试验, 结果表明 Pd/Ta 复合膜的透氢速率是传统 Pd-Ag 膜的 5 倍, 且该 Pd/Ta 复合膜可有效降低 NH_3 分解制氢的温度。日本富士大学的 Nozaki^[15]等通过在 Pd/Ta 膜之间制备 HfN 阻挡层以提高复合膜的高温稳定性。对比研究表明, HfN 可作为一种潜在的中间层, 可提高 Pd/V 族金属复合膜的高温稳定性。重庆大学的王坤^[16]使用冷喷涂技术成功制备了离散结构表面的复合金属膜, 并分别从理论分析、

宏观数值模拟等角度发现该金属膜具有较高的透氢性和热稳定性。现有的研究结果很好地将 Pd 对氢分子的催化解离活性与 Ta 基体的高渗氢性能结合在一起, 取得了显著的进步。然而, 自从 1996 年 Peachey 等^[12]指出 Pd/Ta 复合膜中 Ta 基体的表面状态对复合膜的透氢性能具有显著影响以来, 现有的报道主要关注于复合膜的结构以及复合膜的透氢性能, 导致对 Ta 基体的表面状态对 Pd/Ta 复合膜透氢等性能的影响认识不系统, 因此有必要系统地开展 Ta 基体表面处理及复合膜性能的研究。

本研究以金属 Ta 箔为对象, 采用不同的表面处理技术(机械抛光、化学抛光)进行 Ta 表面氧含量的控制研究, 优选出 Ta 基体表面处理技术。在此基础上, 采用化学镀 Pd 的方式进行 Pd/Ta 复合膜制备技术研究。

1 实验

Ta 箔, 纯度 99.95%, 直径 23.1 mm, 厚度 150 μm , 由西北有色金属研究院工程中心提供, 依次采用 600#、800#、1200# 的砂纸对其表面进行机械打磨, 去除表面毛刺和大部分氧化膜, 并依次用无水乙醇和去离子水进行超声清洗, 烘干备用。

机械抛光的具体处理方式: 对砂纸打磨后的 Ta 箔, 用金刚石抛光剂将其表面抛光至镜面, 并依次用无水乙醇和去离子水进行超声清洗, 用电吹风冷风吹干并采用真空封装, 备用。化学抛光的处理方式: 用浓硝酸、氢氟酸、浓硫酸(体积比为 1:2:4)的混合

收稿日期: 2022-07-14

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0600100); 西北有色金属研究院重点科技项目(YK2020-11)

作者简介: 李广忠, 男, 1979 年生, 教授级高工, 西北有色金属研究院金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231095, E-mail: shligz2009@163.com

酸蚀刻 20 s 后用去离子水超声洗 Ta 箔，用电吹风冷风吹干并采用真空封装，备用。

化学镀 Pd 的镀液由 3.8 g/L 的氯化钯、200 g/L 的 EDTA 二钠、600 mL/L 的氨水和去离子水混合组成，化学镀 Pd 的还原剂为 10 mL/L 的水合肼水溶液。在化学镀 Pd 之前，将 0.08 g/L 的氯化钯加入 100 mL 无水乙醇中获得活化剂，然后将该活化剂涂覆到抛光过的 Ta 箔表面，自然晾干，接着在真空气氛下将涂覆有活化剂的 Ta 箔进行 500 °C/1 h 的热处理。真空热处理后的 Ta 箔浸入 100 mL/L 的水合肼水溶液中，还原处理 15 min，获得活化后的 Ta 箔。将活化后的 Ta 箔固定好，浸入 100 mL 化学镀 Pd 镀液中，水浴加热到 50 °C 后，加入 3 mL 还原剂水合肼，进行化学镀。在化学镀 Pd 过程持续施加搅拌。

采用 JEOL6460 扫描电子显微镜对膜的表面形貌进行分析，采用能谱仪对样品中元素含量进行分析；采用 ADVANCE D8 X 射线衍射仪对样品进行物相分析；采用 ESCALAB 250xi X 射线光电子能谱仪对 Ta 表面氧化物的化学状态进行分析。

2 结果与讨论

2.1 机械抛光去除 Ta 箔表面氧化膜的研究

取机械抛光后的 Ta 箔样品，采用 XRD 表征其相组成，如图 1。图 1 XRD 图谱中仅有 Ta 金属的 XRD 特征峰，说明本实验所用样品为 Ta；没有其他杂质峰出现，这表明机械抛光处理后，Ta 箔表面不存在氧化物或氧化物含量很低。Ta 箔的晶体结构为体心立方 (bcc) 结构，(110) 方向为择优取向。

图 2 是机械抛光前后 Ta 箔表面形貌。可以看出，未处理的 Ta 箔表面粗糙不平 (图 2a)，经机械抛光后 Ta 箔表面变得比较平整，但仍有一些“坑”及“点蚀”，见图 2b。选取机械抛光后 Ta 箔区域进行

EDS 分析，如图 3 所示，发现该样品表面大部分为 Ta 元素，没有 C、O 等元素存在，说明机械抛光能去除 Ta 箔表面大部分氧化层，获得比较“洁净”的 Ta 表面。此外，采用 EDS 分析时，微量元素含量低于 0.5% 时很难被测试到，因此有必要采取更精密的分析方法进行 Ta 金属表面氧含量的研究。

采用 XPS 及 XPS 负载的氩离子溅射功能对机械抛光后的 Ta 箔样品进行表征，图 4 所示是机械抛光后 Ta 箔表面残留氧化膜的成分及随溅射时间的变化，从图 4a 可以看出，机械抛光处理后 Ta 箔表面的 XPS 特征峰主要为 C、Ta 和 O 的，其中 C 峰出现为外来污染所致，Ta 和 O 的特征峰表明机械抛光后的 Ta 表面还存在少量的氧化物。

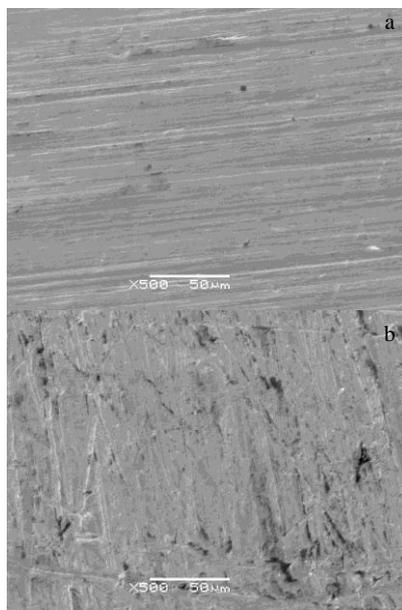


图 2 Ta 箔的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Ta foil before (a) and after (b) mechanical polishing

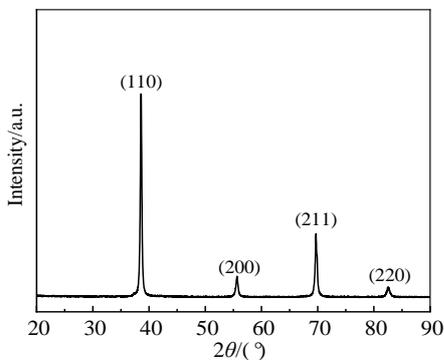


图 1 机械抛光 Ta 箔的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of Ta foil after mechanical polishing

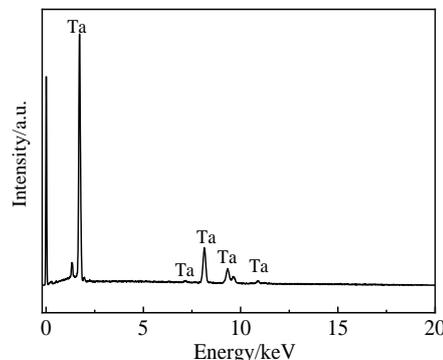


图 3 机械抛光 Ta 箔的 EDS 能谱

Fig.3 EDS spectrum of Ta foil after mechanical polishing

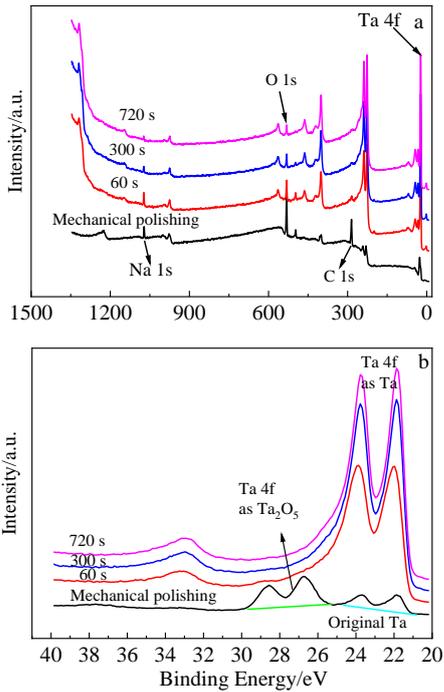


图 4 机械抛光及氩离子溅射不同时间后 Ta 箔表面 XPS 图谱
Fig.4 XPS spectra of mechanical polishing Ta foil and after Ar⁺ sputtering for different time: (a) full spectra and (b) Ta 4f

图 4b 为 Ta 箔 Ta 4f 的 XPS 图谱，可以看出在 26.53 和 28.77 eV 处出现 2 个特征峰，分别对应于 Ta⁵⁺态的特征峰，说明 Ta 箔表面覆盖着一层 Ta₂O₅ 氧化物。随着溅射时间的延长，Ta₂O₅ 特征峰逐渐减弱，出现对应于 Ta⁰态的特征峰 (21.58 和 23.50 eV 处)，说明 Ta₂O₅ 氧化物被逐渐去除。当溅射时间达到 720 s 时，Ta₂O₅ 氧化物几乎消失，纯 Ta 原子暴露出来，说明通过溅射法可以获得相对“洁净”的 Ta 表面。

机械抛光目前较难获得相对“洁净”的 Ta 表面，需结合氩离子溅射才可以获得氧含量很低的 Ta 膜。然而，在实际实验或加工过程中，很难用氩离子同时溅射 Ta 膜的所有表面，且氩离子溅射效率低，成本较高，因此研究化学抛光获得“洁净”Ta 表面的可行性具有十分重要的理论和实践意义。

2.2 化学抛光去除 Ta 箔表面氧化膜的研究

图 5 是机械抛光和化学抛光后 Ta 箔的表面形貌。可以看出，机械抛光后的 Ta 箔表面较粗糙，展现出机械抛光过程留下的痕迹，如图 5a 所示。化学抛光后 Ta 箔表面变得相对平整，但也存在一些坑痕，且具有一定的凹凸结构 (图 5b)，这有利于 Pd 团簇在其表面沉积。化学抛光后的 Ta 箔的 EDS 能

谱 (图 6) 显示表面元素主要为 Ta，说明化学抛光能有效去除 Ta 表面残留的氧化层。

采用 XPS 对化学抛光后和氩离子溅射不同时间后的 Ta 箔表面成分进行表征，如图 7 所示，进一步确定化学抛光去除掉表面氧化层的效果。化学抛光 Ta 箔 15 min 后，发现 Ta 箔表面 Ta 4f 的 XPS 图谱 (图 7b) 中出现 4 个特征峰 (21.58, 23.50, 26.53 和 28.77 eV 处)，分别对应于 Ta⁰态和 Ta⁵⁺态的 Ta 4f 特征峰，说明 Ta 表面仍存在一层氧化膜，但厚度很薄，约几个原子层，处于 XPS 探测范围内。这是由于化学抛光后 Ta 箔暴露在空气中导致部分氧化所致 (XPS 测试前在空气中暴露约 30 min)。

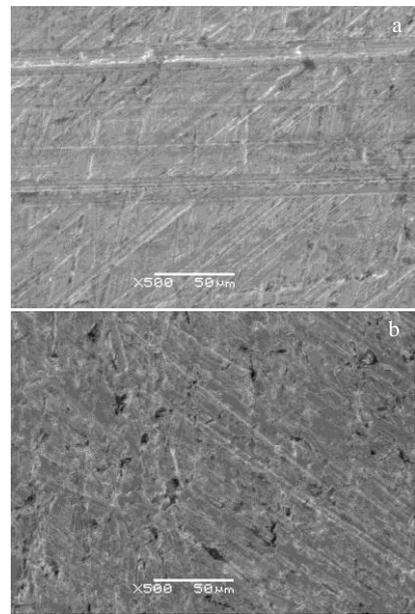


图 5 机械抛光和化学抛光 Ta 箔表面形貌
Fig.5 Surface morphologies of Ta foil after mechanical polishing (a) and chemical polishing (b)

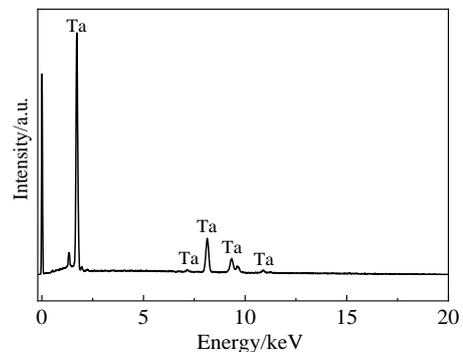


图 6 化学抛光 Ta 箔的 EDS 能谱
Fig.6 EDS spectrum of Ta foil after chemical polishing

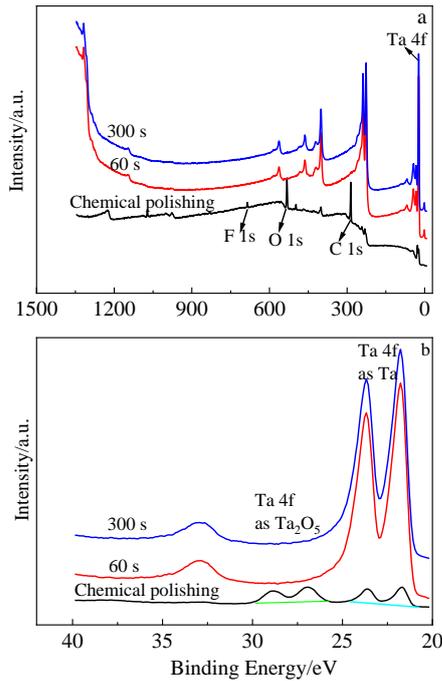


图 7 化学抛光及氩离子溅射不同时间后 Ta 箔表面 XPS 图谱
 Fig.7 XPS spectra of chemical polishing Ta foil and after Ar⁺ sputtering for different time: (a) full spectra and (b)Ta 4f

分别对机械抛光后和化学抛光后样品的 Ta 4f XPS 图谱中 Ta⁵⁺态和 Ta⁰态特征峰(图 4b 和图 7b 中)进行积分,发现机械抛光后 Ta⁵⁺态和 Ta⁰二者比例约为 3:1,化学抛光后 Ta⁵⁺态和 Ta⁰二者比例约为 1:1,说明化学抛光能获得“相对洁净”的 Ta 表面。该化学抛光处理工艺可以达到 Ta 表面洁净化处理的要求。该研究结果与周鑫等人^[17-18]在 Nb 表面采用不同表面处理方法获得的结果类似。

2.3 Pd/Ta 复合膜的制备

对化学抛光并活化处理后的 Ta 箔进行了 Pd 膜的制备。本研究重点进行了不同化学镀时间下 Pd 膜层生长规律的研究。

本研究中,将化学镀 Pd 镀液加热到 50 °C 并保持,加入还原剂水合肼到镀液中,由于活化过程中形成的 Pd 核颗粒具有自催化性能,因此溶解在镀液中的 Pd²⁺被还原出来,并沉积在活化过程中形成的 Pd 核颗粒周围,且这个还原过程是瞬时完成的。

图 8 所示为不同镀 Pd 处理时间下, Pd/Ta 复合膜的表面形貌。可以看出,随着镀覆时间的延长, Pd 膜层均匀地覆盖在 Ta 基底表面,且 Pd 膜层逐渐致密化。通过对不同化学镀时间的样品的表征分析,发现 Pd 膜层的生长过程由 3 个阶段组成^[19-21]: (1) 形核过程:

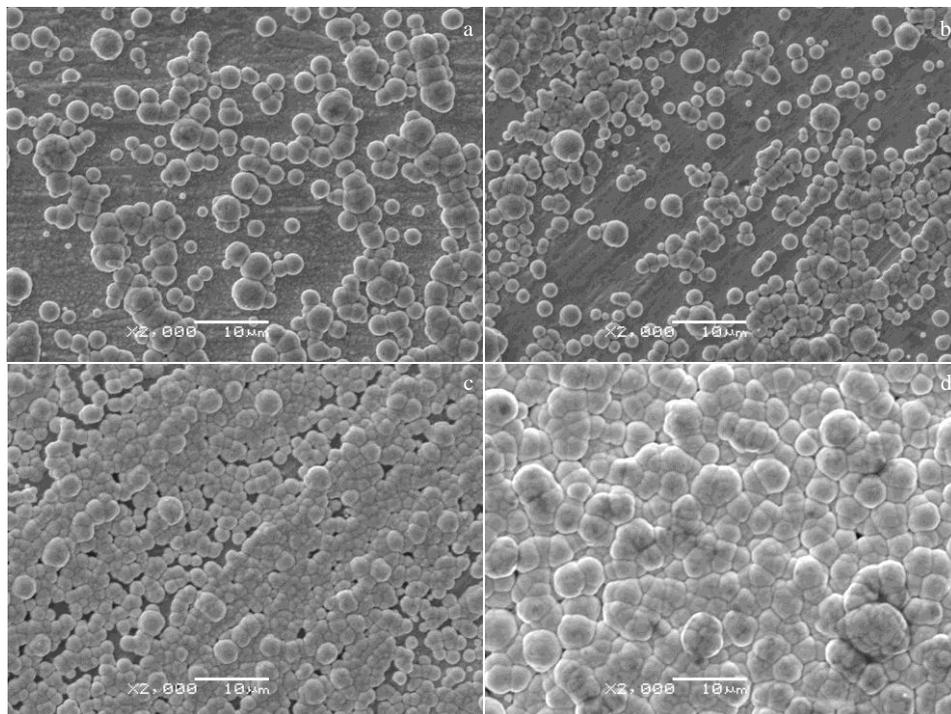


图 8 化学镀不同时间获得的 Pd/Ta 膜层表面 SEM 形貌

Fig.8 Surface SEM morphologies of Pd/Ta composite membranes fabricated by electroless plating for different time: (a) 10 min, (b) 15 min, (c) 20 min, and (d) 40 min

在化学镀的初始阶段,主要是在活化过程中形成的 Pd 核颗粒周围生长出许多颗粒状的 Pd 核,此时 Pd 的沉积主要是以 Pd 活化颗粒为中心成核, Pd 晶粒的长大并不明显,得到的膜层还不能将 Ta 基体表面覆盖,如图 8a 所示;(2)膜层形成过程:随着化学镀时间的延长, Pd 膜沉积是通过 Pd 晶粒的长大实现的,从镀覆 15 和 20 min 表面形貌(图 8b 和 8c)可以看出, Pd 晶粒呈半球状, Pd 颗粒逐渐横向堆积在一起,逐渐趋于形成薄膜;(3)膜层增厚阶段:当 Pd 粒径增长到一定程度,晶粒间的间隙被填充,膜表面趋于平整,形成完整的 Pd 薄膜后,继续进行化学镀, Pd²⁺被还原后直接沉积在 Pd 膜表面,使 Pd 膜层逐渐增厚,获得完整、均匀的 Pd 膜,如图 8d 所示。

化学镀的过程是溶液中的金属离子在还原剂的作用下,直接在样品表/界面进行化学反应的过程。针对化学镀的特点,有研究者提出了“半球面自催化沉积”化学镀动力学模型^[20]。该模型具有一定的普适性,获得了领域内研究者的认可。根据图 8 可知,在化学镀初始阶段,围绕活化的 Pd 颗粒成核,新沉积的 Pd 颗

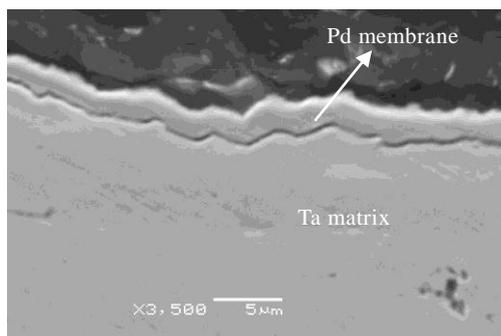


图9 化学镀 40 min 获得的 Pd/Ta 复合膜截面 SEM 形貌

Fig.9 Cross-sectional SEM morphology of Pd/Ta composite membrane

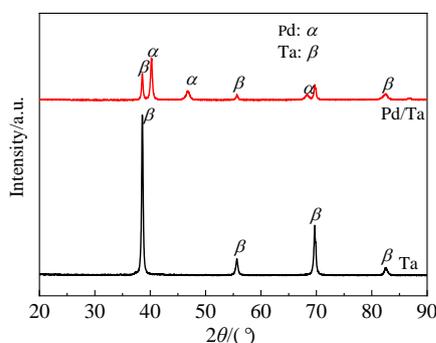


图10 Ta 及 Pd/Ta 复合膜的 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of Ta and Pd/Ta composite membrane

粒在活性中心形成半球形的界面后,该 Pd 颗粒本身成为新的催化界面,有效促进化学镀反应的进行。当成核数不断通过彼此相切的模式增多后, Pd 晶粒通过横向堆砌逐渐形成完整的 Pd 膜。

在其他工艺条件不变的情况下,由化学镀时间对 Pd 膜形成过程的影响可知,在特定基体上获得设计厚度的 Pd 膜可通过控制化学镀时间实现。由图 9 可知,本研究中,在 Ta 基体表面化学镀 40 min 获得的 Pd/Ta 复合膜样品中 Pd 膜层的厚度约 2.8 μm。综合分析图 8d 和图 9 可知,本研究获得的 Pd 膜完整均匀且无孔洞,可以保护 Ta 基体不被氧化形成致密氧化层,进而影响其氢渗透性能。

与标准 PDF 卡片 (Pd: PDF#87-0637) 和 (Ta: PDF#89-4763) 对比后发现, Pd/Ta 复合膜样品的 XRD 图谱(图 10)中为金属 Pd 和 Ta 的衍射峰,不存在氧化物及互扩散产物的衍射峰。

3 结 论

1) 机械抛光在 Ta 箔表面较难获得相对“洁净”的表面,需结合氩离子溅射才可以获得氧含量很低的 Ta 膜。

2) 采用 XPS 对化学抛光后的 Ta 箔表面进行成分表征,对 Ta⁵⁺态和 Ta⁰态特征峰进行积分,二者比例约为 1:1,而机械抛光后的 Ta 箔两者比例为 3:1,说明化学抛光能获得相对“洁净”的 Ta 表面。

3) 进行了不同化学镀时间下 Pd 膜层生长规律的研究,发现 Pd 膜层的生长过程由 3 个阶段组成:活性 Pd 颗粒周围形核、膜层形成和膜层增厚。SEM 和 XRD 表征测试表明,在 Ta 箔上获得了完整均匀且无孔洞的 Pd 膜。

参考文献 References

- [1] Kang Xinting(康新婷), Tan Ping(谈萍), Ge Yuan(葛渊) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S4): 580
- [2] Li Y N, Kang X T, Tang H P et al. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2017, 46(12): 3688
- [3] Park C Y, Lee T H, Dorris S E et al. *Materials Science and Engineering B*[J], 2021, 270(5): 115 230
- [4] Meng Ye(孟野), Jiang Peng(江鹏), Shi Xiaobin(史晓斌) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(3): 1107
- [5] Tang Jinliang(唐金亮), Wang Zhongmin(王仲民), Yan Xiaofeng(严晓锋) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2807

- [6] Jiang Peng(江 鹏), Song G S, Liang D *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 857
- [7] Zhong Boyang(钟博扬). *Research on Preparation of Pd-Nd Composite Membranes and Deuterium Permeation Performance*(钯铈复合分离膜的制备及渗氘性能研究)[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2017
- [8] Zhou Yanyan(周燕燕). *Investigation on Hydrogen Permeation in Niobium*(金属铌的渗氢行为研究)[D]. Chengdu: Southwest University of Science and Technology, 2018
- [9] Rothenberger K, Howard B, Killmeyer R P *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2003, 218(1): 19
- [10] Pisarev A, Miyasaka K, Tanabe T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 317(2-3): 195
- [11] Zhou Yanyan(周燕燕), Zhou Xin(周 鑫), Chen Chang'an(陈长安) *et al.* *Materials Review A*(材料导报 A: 综述篇)[J], 2018, 32(8): 2596
- [12] Peachey N, Snow R C, Dye R C. *Journal of Membrane Science*[J], 1996, 111(1): 213
- [13] Jo Y S, Lee C H, Kong S Y *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2018, 200: 221
- [14] Park Y, Kwak Y, Yu S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 854: 157 196
- [15] Nozaki T, Hatano Y. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(27): 119 83
- [16] Wang Kun(王 坤). *Investigation on Characteristics of Composite Metal Hydrogen Separation Membrane with Discrete Structure Surface*(离散结构表面复合金属氢分离膜特性研究)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016
- [17] Fan Haiyang(范海洋). *Multi-Scale Study of the Heterogeneity of Deformation and Annealing Structure in Tantalum*(冷轧及退火钽板组织均匀性的多尺度研究)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016
- [18] Guo Y K, Zhou X, Ma B J *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2019, 149: 111 340
- [19] Xiang Fule(向富乐), Guo Xiumei(郭秀梅), Wu Yuanfang(武媛方) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2019, 43(7): 713
- [20] Li Fan(李 钊), Xia Dingguo(夏定国), Wang Xidong(王习东). *Physical Chemistry Basis and Experimental Design of Electroless Plating*(化学镀的物理化学基础与实验设计)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 68
- [21] Kang Xinting(康新婷), Ge Yuan(葛 渊), Tan Ping(谈 萍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(11): 1901

Regulation of Oxygen Content on Tantalum Surfaces and Fabrication of Pd/Ta Composite Membrane

Li Guangzhong, Wang Hao, Li Yaning

(State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: In this study, the regulation of oxygen content on the surface of tantalum foil was studied by mechanical polishing and chemical polishing. The results show that it is difficult to obtain relatively clean tantalum surface by mechanical polishing, then tantalum foil with low oxygen content can be obtained by argon ion sputtering. Chemical polishing can fabricate a relatively clean tantalum surface. The Pd/Ta composite membrane was prepared by electroless plating on the surface of tantalum foil after chemical polishing. In this study, by controlling the electroless plating time, a complete and uniform palladium membrane without holes was obtained on the surface of tantalum foil, and the thickness of the palladium membrane is about 2.8 μm .

Key words: tantalum; surface treatment; Pd/Ta composite membrane; electroless plating

Corresponding author: Li Guangzhong, Professor, State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231095, E-mail: shligz2009@163.com