

КАТОДНАЯ ИНЖЕКЦИЯ, АНОДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И ДИФFUЗИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ Cu, Pd- И Ag, Pd-СПЛАВАХ. III. УЧЕТ НЕОБРАТИМОЙ СОРБЦИИ ВОДОРОДА

©2016 Н. Б. Морозова, А. В. Введенский

*Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: mnb@chem.vsu.ru*

Поступила в редакцию 26.01.2016 г.

Аннотация. Развита теория ступенчатой потенциостатической хроноамперометрии процесса катодной инъекции атомарного водорода в металл и его обратной анодной экстракции, учитывающая наличие возможных кинетических затруднений по необратимой ассимиляции водорода ловушками. Наряду с объемно-диффузионной моделью стока водорода в ловушки рассмотрены три не диффузионных, согласно которым процесс ловушечной сорбции может контролироваться стадией фазограничного проникновения \bar{H} , его адсорбцией на внутренней поверхности стока или рекомбинацией с образованием молекулярного водорода. Показано, что все эти стадии кинетически неразличимы, а их наличие можно выявить методом графического анализа как катодных, так и анодных хроноамперограмм, тогда как диффузионные затруднения стока водорода в ловушки в форме i , t -зависимостей вообще не проявляются. Значения эффективной константы скорости ловушечной сорбции водорода в Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах с $X_{Pd} \geq 30$ ат. % практически не зависят от содержания палладия.

Ключевые слова: ступенчатая хроноамперометрия, катодная инъекция, анодная экстракция, атомарный водород, сплавы палладия, необратимая сорбция атомарного водорода, ловушки.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1], сугубо на качественном уровне, показано, что если катодная инъекция атомарного водорода H в металл (далее обозначаемым как \bar{H}) и его последующая анодная экстракция осложнены процессом сорбции водорода в ловушках с образованием \bar{H}_2^{trap} , то совместный анализ потенциостатических катодно-анодных хроноамперограмм позволяет оценить количество (в моль/см²) необратимо сорбированного единицей поверхности электрода ловушечного водорода \bar{H}_2^{trap} на момент $t > t_c$:

$$n^{trap}(t; t_c) = 2Fq^{trap}(t; t_c) = 2F[q_c^{sorp}(t_c) - q_a^{desorp}(t; t_c)] \quad (1)$$

а также эффективность ловушек $\Psi_{\bar{H}}(t; t_c) = q^{trap}(t; t_c) / q_c^{sorp}(t_c)$. Здесь t_c — интервал инъекции, а $q_c^{sorp}(t_c) = q_c(t_c) - q_c^{cl}(t_c)$ и $q_a^{desorp}(t; t_c) = q_a(t; t_c) - q_a^{cl}(t; t_c)$, при этом $q_c(t_c)$ и $q_a(t; t_c)$ — плотности заряда, полученные интегрированием опытных

катодных i_c , t - и анодных i_a , t -зависимостей, снятых соответственно на этапах инъекции и экстракции водорода. Плотности соответствующих фарадеевских зарядов, в первом приближении, определяются соотношениями:

$$q_c^{cl}(t_c) = \int_0^{t_c} i_c(\tau) d\tau \approx i_c^{\infty} t_c, \quad (2)$$

$$q_a^{cl}(t; t_c) = \int_{t_c}^t i_a(\tau) d\tau \approx i_a^{\infty} (t - t_c), \quad (3)$$

однако в качестве $i_c(\tau)$ и $i_a(\tau)$ использованы выражения (14) и (26) из [1], полученные теоретически без учета эффектов необратимой сорбции \bar{H} .

Установлено [2], что эффективность ловушек атомарного водорода в компактных металлургических сплавах систем Cu-Pd и Ag-Pd на превышает 6—12 % и практически не зависит от содержания палладия, если $X_{Pd} \geq 30$ ат. %. Характер процесса, определяющего кинетику необратимой сорбции \bar{H} в ловушках, в [2] не был выявлен.

Задачи работы:

— оценить влияние ловушечных эффектов на форму хроноамперограмм процессов катодной инжекции атомарного водорода в металл и его последующей анодной экстракции с учетом возможных различий в природе стадии, лимитирующей необратимую сорбцию водорода ловушкой;

— установить кинетику и характеристики сорбционного накопления \bar{H} в палладии и его гомогенных сплавах с медью и серебром.

Стадию фазограничного проникновения атомарного водорода, предшествующую его диффузионному переносу в металле, на данном этапе анализа проблемы наводороживания полагали квазиравновесной.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Баланс масс при катодной инжекции \bar{H} .

Как и в [1], ограничимся рассмотрением маршрута Фольмера—Гейровского в ходе РВВ, но учтем возможность поглощения части атомарного водорода в металле на стоках, причем одной и той же физической природы. Будем считать, что полная система уравнений материального баланса (2)—(5), приведенная в [1], сохранится неизменной, но величина диффузионного потока $j_{\bar{H}}^c$ изменится. Если сорбция \bar{H} в ловушках носит необратимый характер, то поиск концентрационного поля по атомарному водороду предполагает решение уравнения:

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial x^2} - v_{\bar{H}}^{\text{sorp}}(x;t). \quad (4)$$

Здесь функция

$$v_{\bar{H}}^{\text{sorp}}(x;t) = -\partial c_{\bar{H}}^{\text{sorp}}(x;t) / \partial t \quad (5)$$

характеризует локальную скорость процесс сорбции в металле, а $c_{\bar{H}}^{\text{sorp}}(x;t)$ — локальную молярную концентрацию водорода, сорбированного системой стоков.

Если N^{trap} — общее число ловушек \bar{H} в образце с объемом V , а ловушки равномерно распределены по металлу, то

$$c_{\bar{H}}^{\text{sorp}}(x;t) = \frac{N^{\text{trap}}}{V} n_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t), \quad (6)$$

где $n_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t)$ — число молей \bar{H} в одной ловушке, находящейся в точке с координатой x в момент времени t . Предполагается, что сорбционная емкость каждой из ловушек достаточно высока, и поэтому возможное изменение N_0 за время эксперимента за счет насыщения водородом не учитывали. Поскольку атомарный водород располагается на внутренней поверхности S^{trap} каждой элементарной

ловушки, то $n_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t) = c_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t) \cdot S^{\text{trap}}$, а значит формулу (5) с учетом (6) можно представить иначе:

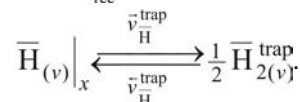
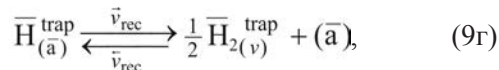
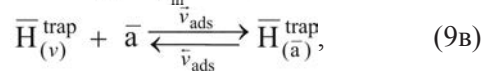
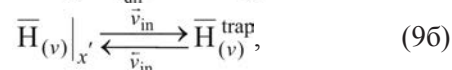
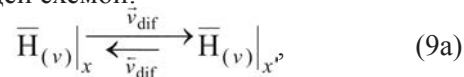
$$v_{\bar{H}}^{\text{sorp}}(x;t) = -\frac{N^{\text{trap}} S^{\text{trap}}}{V} \cdot \frac{\partial c_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t)}{\partial t}. \quad (7)$$

Введем в рассмотрение локальную скорость поглощения водорода единичной ловушкой $v_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t) = -\partial c_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t) / \partial t$, что позволяет записать (7) следующим образом:

$$v_{\bar{H}}^{\text{sorp}}(x;t) = \frac{N^{\text{trap}} S^{\text{trap}}}{V} \cdot v_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t). \quad (8)$$

Видно, что скорость процесса необратимой сорбции определяется не только количеством ловушек и величиной поверхности каждой, но и локальной скоростью сорбции \bar{H} отдельным стоком.

Свяжем $v_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t)$ с характеристиками процесса сорбции и параметрами конкретного стока, находящегося в точке с координатой $x = x'$. Для этого представим процесс поглощения водорода ловушкой следующей схемой:



В ней отражено наличие следующих стадий: (9a) — диффузионного подвода \bar{H} к внешней поверхности стока; (9б) — фазограничного проникновения водорода внутрь стока; (9в) — адсорбции \bar{H} на активном центре \bar{a} внутренней поверхности стока; (9г) — рекомбинацией и последующей быстрой десорбцией в объем ловушки образовавшегося молекулярного водорода.

В стационарном состоянии, вне зависимости от режима поляризации электрода, выполняется обычное регулирующее соотношение: $v_{\bar{H}}^{\text{trap}} = v_{\text{dif}} = v_{\text{in}} = v_{\text{ads}} = v_{\text{rec}}$, при этом в общем случае

$$v_{\text{in}} = \bar{v}_{\text{in}} - \bar{v}_{\text{in}} = \bar{k}_{\text{in}} c_{\bar{H}}(x;t) - \bar{k}_{\text{in}} c_{\bar{H}(v)}^{\text{trap}}, \quad (10)$$

$$v_{\text{ads}} = \bar{v}_{\text{ads}} - \bar{v}_{\text{ads}} = \bar{k}_{\text{ads}} \Gamma_{\bar{a}} \Theta_{\bar{a}} \cdot c_{\bar{H}(v)}^{\text{trap}} - \bar{k}_{\text{ads}} \Gamma_{\bar{a}} \Theta_{\bar{H}}(\bar{a}), \quad (11)$$

$$v_{\text{rec}} = \bar{v}_{\text{rec}} - \bar{v}_{\text{rec}} = \bar{k}_{\text{rec}} \Gamma_{\bar{a}} \Theta_{\bar{H}(\bar{a})} - \bar{k}_{\text{rec}} \Gamma_{\bar{a}} \Theta_{\bar{a}} \left(c_{\bar{H}_{2(v)}^{\text{trap}}} \right)^{1/2}. \quad (12)$$

Здесь $\Gamma_{\bar{a}}$ — поверхностная концентрация активных центров адсорбции, полагаемая одинаковой для каждого стока, а $\Theta_{\bar{a}}$ и $\Theta_{\bar{H}(\bar{a})}$ — заполнение внутренней поверхности ловушки соответственно свободными адсорбционными центрами и атомарным водородом, при этом $\Theta_{\bar{a}} + \Theta_{\bar{H}(\bar{a})} = 1$. Поскольку размерность $v_{\bar{H}}^{\text{trap}}$ составляет моль/см²·с, то размерности характеристик, фигурирующих в (11)—(13), таковы: $[\bar{k}_{\text{in}}] = [\bar{k}_{\text{in}}] = \text{см/с}$; $[\bar{k}_{\text{ads}}] = \text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$; $[\bar{k}_{\text{ads}}] = \text{с}^{-1}$; $[\bar{k}_{\text{rec}}] = \text{см}^{3/2}/\text{моль}^{1/2} \cdot \text{с}$.

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Будем полагать, что лишь какая-либо одна из элементарных стадий (9а)—(9г) способна лимитировать процесс ассимиляции \bar{H} стоком. При этом, исходя из исходного предположения, такая стадия рассматривается как кинетически необратимая, тогда как остальные считаются квазиравновесными. Поэтому вне зависимости от природы процесса, контролирующего сорбцию \bar{H} ловушкой, $v_{\bar{H}}^{\text{trap}} = \bar{v}_{\bar{H}}^{\text{trap}} - \bar{v}_{\bar{H}}^{\text{trap}} \approx \bar{v}_{\bar{H}}^{\text{trap}}$; ситуация с обратимой сорбцией \bar{H} требует изменений в форме записи исходного диффузионного уравнения (4).

1. Катодная инжекция водорода в металл

Диффузионная кинетика накопления атомарного водорода в ловушках (модель I). Поскольку в данном случае $v_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t) = \bar{v}_{\text{dif}}(x;t) = -\gamma D \times \partial c_{\bar{H}}^c(x;t) / \partial x$, ибо ось x направлена вглубь металла, то с учетом (8)

$$v_{\bar{H}}^{\text{sofp}}(x;t) = -\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sofp}(1)} \cdot \partial c_{\bar{H}}^c(x;t) / \partial x. \quad (13)$$

В рамках данной модели константа скорости процесса сорбции задается выражением:

$$\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sofp}(1)} = \frac{N^{\text{trap}} S^{\text{trap}}}{V} \gamma D, \quad (14)$$

при этом $[\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sofp}(1)}] = \text{см/с}$. Появление безразмерного множителя γ отражает, на качественном уровне, наличие возможных отклонений от режима линейной диффузии \bar{H} , обусловленных конечным размером стока и неопределенностью его формы. Подстановка (13) в (4) приводит к исходному уравнению для поиска концентрационного поля:

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial x^2} + \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sofp}(1)} \frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial x}. \quad (15)$$

Начальное и первое граничное условия задачи имеют обычный вид:

$$c_{\bar{H}}^c(x;t) \Big|_{t=0} = c_{\bar{H}}^c, \quad (16)$$

$$c_{\bar{H}}^c(x;t) \Big|_{x \rightarrow \infty} = c_{\bar{H}}^c, \quad (17)$$

где $c_{\bar{H}}^c$ — исходная равновесная концентрация \bar{H} в металле. Пренебрегая возможными кинетическими затруднениями по стадии фазограничного обмена на границе раствор/металл, второе граничное условие представим в форме, характерной для сугубо диффузионной кинетики:

$$c_{\bar{H}}^c(x;t) \Big|_{x=0} = c_{\bar{H}}^s(\eta_c) = K \cdot \Theta_{\bar{H}}^c(\eta_c). \quad (18)$$

Здесь K — эффективная константа равновесия стадии фазограничного проникновения, а $\Theta_{\bar{H}}^c$ — заполнение границы раздела металл/раствор атомарным водородом при катодном перенапряжении η_c процесса РВВ.

Решение данной диффузионной задачи, полученное методом преобразований Лапласа, таково:

$$c_{\bar{H}}^c(x;t) = c_{\bar{H}}^c + [c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^c] \times \times e^{-\frac{\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sofp}(1)} x}{2D}} \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2D^{1/2} t^{1/2}}\right). \quad (19)$$

Видно, что за счет наличия стоков \bar{H} , функционирующих в диффузионном режиме, изменение концентрации инжектированного в металл атомарного водорода происходит быстрее.

Из (19) следует:

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^c}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\frac{[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^c]}{\pi^{1/2} D^{1/2} t^{1/2}} \left[1 + \frac{\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sofp}(1)} \pi^{1/2} t^{1/2}}{D^{1/2}} \right]. \quad (20)$$

При $t \rightarrow \infty$ значение градиента концентрации снижается, но отнюдь не до нуля, а до некоторого минимального значения, определяемого не только диффузионными параметрами, но и величиной $\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sofp}}$.

С учетом наличия постоянного фонового тока $i_c^{\text{bg}}(\eta_c)$, отражающего течение побочных процессов, катодную хроноамперограмму следует представить в виде:

$$i_c(t; \eta_c) - i_c^{\text{bg}}(\eta_c) = -FD \frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (21)$$

при этом i_c и i_c^{bg} берутся по модулю.

Сочетание (20) и (21) дает:

$$i_c(t; \eta_c) - i_c^{\text{bg}}(\eta_c) = \frac{FK_D(\eta_c) \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sofp}(1)}}{D^{1/2}} + \frac{FK_D(\eta_c)}{\pi^{1/2} t^{1/2}}, \quad (22)$$

где параметр водородопроницаемости металла

$$K_D(\eta_c) = D^{1/2} [c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^c] = = KD^{1/2} [\Theta_{\bar{H}}^c(\eta_c) - \Theta_{\bar{H}}^c] \quad (23)$$

зависит не только от перенапряжения и диффузионной подвижности \bar{H} , но и его приповерхностной концентрации в металле, задаваемой условиями адсорбционного накопления водорода.

При $\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(I)}} = 0$ формула (22) переходит в (15) из [1]. Поскольку в обоих случаях возможна линеаризация катодной хроноамперограммы в координатах $i_c t^{-1/2}$, выявить средствами графического анализа наличие диффузионно-контролируемого процесса сорбции \bar{H} стоками в условиях диффузионной же кинетики процесса катодного наводороживания не представляется возможным.

Фазограничная кинетика проникновения атомарного водорода в ловушки (модель II). Вследствие кинетической необратимости стадии (9б) $v_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t) \approx \bar{v}_{\text{in}} = \bar{k}_{\text{in}} c_{\bar{H}}^c(x;t)$, а значит

$$v_{\bar{H}}^{\text{sorp}}(x;t) = \frac{N^{\text{trap}} S^{\text{trap}}}{V} \bar{k}_{\text{in}} c_{\bar{H}}^c(x;t) = \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(II)}} c_{\bar{H}}^c(x;t) \quad (24)$$

Подстановка (23) в (4) приводит к диффузионному уравнению

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial x^2} - \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(II)}} c_{\bar{H}}^c(x;t), \quad (25)$$

при этом условия (17)–(19) сохраняются неизменными. В преобразованном, по Лапласу, виде итоговое выражение для профиля концентрации таково:

$$\overline{c_{\bar{H}}^c(x;t)} = \frac{c_{\bar{H}}^c}{p} + \frac{[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^c]}{p} \times \exp\left[-\frac{x}{D^{1/2}}(p + \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(II)}})^{1/2}\right], \quad (26)$$

откуда

$$\left. \frac{dc_{\bar{H}}^c(x;p)}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^c]}{p^{1/2} D^{1/2}} \left[1 + \frac{\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(II)}}}{p}\right]^{1/2}. \quad (27)$$

Здесь p — параметр преобразования.

Обратное преобразование от (27), выполненное при допущении, что $(1 + \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(II)}}/p)^{1/2} \approx 1 + \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(II)}}/2p$, приводит к выражению для градиента концентрации:

$$\left. \frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^c]}{\pi^{1/2} D^{1/2} t^{1/2}} (1 + \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(II)}} t), \quad (28)$$

подстановка которого в (21) дает:

$$i_c(t; \eta_c) - i_c^{\text{bg}}(\eta_c) = \frac{FK_D(\eta_c)}{\pi^{1/2} t^{1/2}} (1 + \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(II)}} t). \quad (29)$$

Адсорбционная кинетика накопления \bar{H} на поверхности стока (модель III). В данном случае $v_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t) \approx \bar{v}_{\text{ads}} = \bar{k}_{\text{ads}} \Gamma_{\bar{a}} \Theta_{\bar{H}(\bar{a})}^{\text{trap}} c_{\bar{H}(\bar{v})}^{\text{trap}}$. Здесь $c_{\bar{H}(\bar{v})}^{\text{trap}} = K_{\text{in}} c_{\bar{H}}^c(x;t)$,

где K_{in} — безразмерная константа равновесия стадии (9б), тогда как $\Theta_{\bar{a}} = 1 - \Theta_{\bar{H}(\bar{a})}$ находится из условия квазиравновесия рекомбинационной стадии (9г).

Вводя в рассмотрение среднюю, по металлу, объемную концентрацию активных центров сорбции атомарного водорода ловушками $c_{\bar{a}} = N^{\text{trap}} S^{\text{trap}} \Gamma_{\bar{a}} / V$, получим в окончательном виде, с учетом (8):

$$v_{\bar{H}}^{\text{sorp}}(x;t) = \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(III)}} \cdot c_{\bar{H}}^c(x;t), \quad (30)$$

где

$$\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(III)}} = \bar{k}_{\text{ads}} c_{\bar{a}} K_{\text{in}} \left[1 - \frac{(c_{\bar{H}_2(\bar{v})}^{\text{trap}})^{1/2}}{K_{\text{rec}}}\right], \quad (31)$$

а K_{rec} (моль^{1/2}/см^{3/2}) — константа равновесия стадии (9г). Видно, что если рост концентрации молекулярного водорода в ловушках приводит к снижению $\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(III)}}$, а значит и торможению процесса наводороживания, то увеличение K_{rec} , как и K_{in} , оказывает обратное действие.

Важно, что формулы (24) и (30), определяющие вид $v_{\bar{H}}^{\text{sorp}}$, различаются лишь по величине эффективной константы сорбции, но не по характеру зависимости от $c_{\bar{H}}^c$. Поэтому исходное диффузионное уравнение, а значит и итоговый вид хроноамперограммы будут полностью совпадать с выражениями (25) и (29) соответственно, но при замене $\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(II)}}$ на $\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(III)}}$.

Рекомбинационная кинетика сорбции атомарного водорода ловушкой (модель IV). Поскольку в данном случае $v_{\bar{H}}^{\text{trap}}(x;t) \approx \bar{v}_{\text{rec}} = \bar{k}_{\text{rec}} \Gamma_{\bar{a}} \Theta_{\bar{H}(\bar{a})}$, то, используя условия равновесия стадий (9б) и (9в), а также привлекая (8), получим:

$$v_{\bar{H}}^{\text{sorp}}(x;t) = \bar{k}_{\text{rec}} c_{\bar{a}} \frac{K_{\text{in}} K_{\text{ads}} c_{\bar{H}}^c(x;t)}{1 + K_{\text{in}} K_{\text{ads}} c_{\bar{H}}^c(x;t)}. \quad (32)$$

Точное решение исходного уравнения (4) с набором начальных и граничных условий (16)–(18), а также с учетом вида функции $v_{\bar{H}}^{\text{sorp}}(x;t)$, теперь невозможно, а потому следует привлечь асимптоты выражения (32):

$$v_{\bar{H}}^{\text{sorp}}(x;t) = \begin{cases} \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(IVa)}} c_{\bar{H}}^c(x;t) & \Theta_{\bar{H}(\bar{a})} \ll 1 \\ \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(IVb)}} & \Theta_{\bar{H}(\bar{a})} \approx 1 \end{cases}, \quad (33)$$

где $\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(IVa)}} = \bar{k}_{\text{rec}} c_{\bar{a}} K_{\text{in}} K_{\text{ads}}$, а $\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp(IVb)}} = \bar{k}_{\text{rec}} c_{\bar{a}}$. Если условие $\Theta_{\bar{H}(\bar{a})} \ll 1$ (модель IVa) скорее выполняется на начальном этапе сорбции \bar{H} стоком, то условие $\Theta_{\bar{H}(\bar{a})} \approx 1$ (модель IVb) отвечает насыщению адсорбционных центров внутри стока при больших временах.

Решение диффузионной задачи в рамках модели IVa вновь приводит к уравнению типа (29) с учетом замены в нем $\bar{k}_{\text{H}}^{\text{сорп(II)}}$ на $\bar{k}_{\text{H}}^{\text{сорп(IVa)}}$. Однако при использовании сорбционной модели (IVb) исходное дифференциальное уравнение будет иным:

$$\frac{\partial c_{\text{H}}^c(x;t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{\text{H}}^c(x;t)}{\partial x^2} - \bar{k}_{\text{H}}^{\text{сорп(IVb)}}. \quad (34)$$

Его решение таково:

$$\begin{aligned} c_{\text{H}}^c(x;t) = & c_{\text{H}}^c + \bar{k}_{\text{H}}^{\text{сорп(IVb)}} t + \\ & + [c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^c] \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2D^{1/2}t^{1/2}}\right) + \\ & + 4\bar{k}_{\text{H}}^{\text{сорп(IVb)}} t \left[i^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2D^{1/2}t^{1/2}}\right) \right], \end{aligned} \quad (35)$$

где $i^2 \operatorname{erfc}(y)$ — кратный интеграл вероятности второго порядка. Из (35) следует:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial c_{\text{H}}^c(x;t)}{\partial x} \right|_{x=0} = & - \frac{[c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^c]}{\pi^{1/2} D^{1/2} t^{1/2}} + 4\bar{k}_{\text{H}}^{\text{сорп(IVb)}} t \times \\ & \times \left. \frac{d}{dx} \left[i^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2D^{1/2}t^{1/2}}\right) \right] \right|_{x=0}. \end{aligned} \quad (36)$$

Согласно [3],

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} [i^2 \operatorname{erfc}(y(x))] = \\ = \left[y(x) \operatorname{erfc}(y(x)) - \frac{1}{\pi^{1/2}} \exp(-y^2(x)) \right] \frac{dy(x)}{dx}, \end{aligned} \quad (37)$$

а потому (36) принимает вид:

$$\left. \frac{\partial c_{\text{H}}^c(x;t)}{\partial x} \right|_{x=0} = - \frac{[c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^c]}{\pi^{1/2} D^{1/2} t^{1/2}} \cdot [1 + 2\bar{k}_{\text{H}}^{\text{сорп(IVb)}} t]. \quad (38)$$

После ряда преобразований вновь приходим к уравнению хроноамперограммы в форме (29), однако теперь в нём вместо $\bar{k}_{\text{H}}^{\text{сорп(II)}}$ фигурирует $2\bar{k}_{\text{H}}^{\text{сорп(IVb)}}$.

Таким образом, если процесс поглощения \bar{H} ловушкой контролируется какой-либо не диффузионной стадией: фазограничным внедрением (модель II), адсорбционным накоплением атомарного водорода на внутренней поверхности (модель III) или рекомбинацией с образованием молекулярного водорода (модель IV), то форма катодных кривых спада тока с течением времени всё более отличается от коттрелевой. Более того, снижение тока процесса наводороживания во времени вполне может даже смениться его ростом, если не возникнут осложняющие факторы типа водородного растрескивания металла и т. д. Принципиально, что средствами графического анализа i_c , t -зависимостей

различить рассматриваемые не диффузионные модели стока \bar{H} в ловушке не представляется возможным. Во всех случаях будет иметь место линеаризация катодных хроноамперограмм в одних и тех же координатах:

$$\begin{aligned} [i_c(t; \eta_c) - i_c^{bg}(\eta_c)] \cdot t^{1/2} = \\ = \frac{FK_D(\eta_c)}{\pi^{1/2}} + \frac{FK_D(\eta_c)}{\pi^{1/2}} \bar{k}_{\text{H}}^{\text{сорп}} \cdot t, \end{aligned} \quad (39)$$

при этом различие между моделями определяет лишь вид константы скорости $\bar{k}_{\text{H}}^{\text{сорп}}$.

II. Анодная экстракция водорода из металла

Решение нестационарной диффузионной задачи на этапе анодной экстракции \bar{H} с начальным условием $c_{\text{H}}^a(x;t) = c_{\text{H}}^c(x;t_c)$, где $t \geq t_c$, даже без учета ассимиляции части водорода стоками крайне сложное. Поэтому используем иной подход [4], согласно которому концентрационный профиль по \bar{H} после переключения катодной поляризации на анодную находится суперпозицией двух катодных концентрационных полей:

$$\begin{aligned} c_{\text{H}}^a(x;t) = & c_{\text{H}}^c + c_{\text{H}}^c(x;t) - \\ & - \delta(t-t_c) \cdot c_{\text{H}}^c(x;t-t_c), \end{aligned} \quad (40)$$

где $\delta(t-t_c)$ — единичная дельта-функция:

$$\delta(t-t_c) = \begin{cases} 0 & t \leq t_c \\ 1 & t > t_c \end{cases}. \quad (41)$$

Основное ограничение данного подхода: кинетика процессов инжекции и экстракции \bar{H} должна быть одинаковой. В нашем случае оно выполняется, ибо оба процесса изначально рассматриваются как диффузионно-лимитируемые в фазе металла.

Поскольку, согласно (40):

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial c_{\text{H}}^a(x;t)}{\partial x} \right|_{x=0} = & \left. \frac{\partial c_{\text{H}}^c(x;t)}{\partial x} \right|_{x=0} - \\ & - \delta(t-t_c) \left. \frac{\partial c_{\text{H}}^c(x;t-t_c)}{\partial x} \right|_{x=0}, \end{aligned} \quad (42)$$

а в анодном процессе, в отличие от (21):

$$i_a(t; t_c; \eta_a) = i_a^{bg}(\eta_a) - FD \left. \frac{\partial c_{\text{H}}^a(x;t)}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (43)$$

то

$$\begin{aligned} i_a(t; t_c; \eta_a) - i_a^{bg}(\eta_a) = & FD \left[\left. \frac{\partial c_{\text{H}}^a(x;t)}{\partial x} \right|_{x=0} - \right. \\ & \left. - \delta(t-t_c) \left. \frac{\partial c_{\text{H}}^c(x;t-t_c)}{\partial x} \right|_{x=0} \right]. \end{aligned} \quad (44)$$

Выше показано, что при диффузионной кинетике накопления водорода на стоках справедливо соотношение (20). Его использование, совместно с (23) и (44), приводит к выражению для тока в анодном цикле поляризации:

$$i_a(t; t_c; \eta_a) = i_a^\infty(\eta_a) + \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} \left[\frac{1}{(t-t_c)^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}} \right]. \quad (45)$$

Поскольку анодный ток не зависит от $\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp}(0)}$, наличия в металле стоков атомарного водорода, функционирующих в диффузионном режиме, на этапе экстракции \bar{H} вообще не проявляется.

Во всех трех рассмотренных моделях не диффузионной ловушечной сорбции водорода выражения для $\partial c_{\bar{H}}(x; t) / \partial x|_{x=0}$ имеют вид (28) и различаются лишь видом константы скорости процесса. Соответственно формула (44) после ряда преобразований принимает вид:

$$i_a(t; t_c; \eta_a) - i_a^{\text{bg}}(\eta_a) = \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} \left\{ \left[\frac{1}{(t-t_c)^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}} \right] - \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp}} \left[t^{1/2} - (t-t_c)^{1/2} \right] \right\}, \quad (46)$$

что позволяет осуществить графическую линеаризацию анодной ветви i , t -зависимости в координатах:

$$\frac{i_a(t; t_c; \eta_a) - i_a^{\text{bg}}(\eta_a)}{\left[\frac{1}{(t-t_c)^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}} \right]} = \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} - \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} \bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp}} t^{1/2} (t-t_c)^{1/2}, \quad (47)$$

а затем найти K_D и $\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp}}$.

Заметим, в заключение, что использование в анализе анодной ветви ступенчатой хроноамперограммы, вообще говоря, не дает дополнительной информации о кинетике и параметрах функционирования стоков атомарного водорода в металле. Однако координаты спрямления i_a , t -зависимости гораздо более сложные, а значит точность определения кинетических характеристик процесса наводороживания заведомо будет ниже, чем при графической обработке катодных кривых спада тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура, растворы, методика получения сплавов Cu-Pd и Ag-Pd детально описаны в [2]. Там же приведены примеры ступенчатых катодно-анодных хроноамперограмм и даны результаты их обработки без учета влияния роли ловушек водорода.

Для выявления подобного влияния опытные i_c , t - и i_a , t -зависимости линеаризовали соответственно в координатах (39) и (47), отражающих наличие процесса необратимой сорбции \bar{H} стоками, протекающего в не диффузионном режиме.

Катодная инжекция водорода в металл. В отсутствие объемно-сорбционных процессов с участием \bar{H} зависимость $[i_c(t; \eta_c) - i_c^{\text{bg}}(\eta_c)] \cdot t^{1/2}$ от продолжительности диффузионно-лимитируемого процесса наводороживания должна отсутствовать в принципе. Однако, как показывает эксперимент (рис. 1а), подобная зависимость достаточно выражена, причем не только для Pd, но и для сплавов системы Cu-Pd и Ag-Pd.

Последнее указывает, что сорбцию атомарного водорода на стоках в достаточно протяженных компактных образцах при кинетическом анализе процесса наводороживания необходимо принимать во внимание. Тем не менее, влияние сорбционных эффектов на объемный массоперенос \bar{H} в палладии и его сплавах невелико, что следует из рассмотрения константы K_D (табл. 1). Действительно, средние значения этой характеристики, полученные при обработке катодных кривых спада тока в рамках модели, учитывающей ассимиляцию части водорода ловушками, в целом немного выше аналогичных значений, найденных в рамках простой диффузионной модели. В то же время, точность измерений не столь высока, чтобы сделать такое различие достаточно надежным и статистически значимым. Наиболее ярко это проявляется в значениях K_D для Pd, которые практически совпадают между собой после расчета по обеим моделям процесса наводороживания. Ранее, на качественном уровне, заключение о слабом влиянии ловушечных эффектов на коэффициент диффузионной водородопроницаемости сделано в [2] по анализу данных катодно-анодной хронокулонометрии.

Необратимая ассимиляция \bar{H} в ловушках, находящихся в объеме металлической фазы, протекает с сугубо кинетическим контролем, ибо наличие диффузионных ограничений самого процесса сорбции в принципе не может быть выявлено используемым методом графического анализа.

Несмотря на то, что наклон $[i_c(t; \eta_c) - i_c^{\text{bg}}(\eta_c)] \cdot t^{1/2}$ -зависимости меняется с X_{Pd} , главным образом это связано с влиянием состава сплава на параметр K_D . Константа скорости процесса сорбции $\bar{k}_{\bar{H}}^{\text{sorp}}$, напротив, практически не зависит не только от X_{Pd} , но и природы электроотрицательного компонента (рис. 2а), составляя $0.05 \div 0.06 \text{ c}^{-1}$.

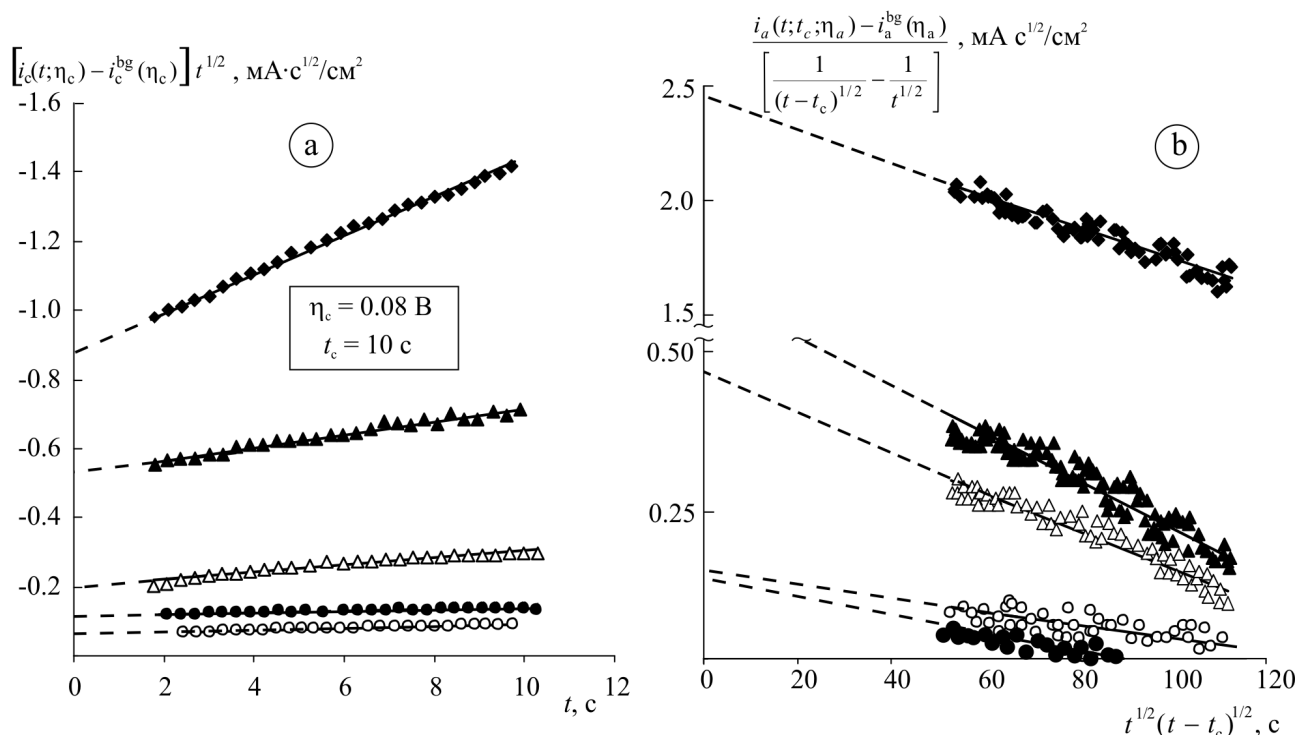


Рис. 1. Потенциостатические кривые спада тока для Pd (♦), Cu60Pd (▲), Cu40Pd (●), Ag60Pd (Δ) и Ag40Pd (○), полученные в 0.1M H₂SO₄ на этапах катодной инъекции (a) и последующей анодной экстракции водорода (b), линейаризованные в критериальных координатах с учетом необратимой сорбции Н в не диффузионном режиме

Таблица 1. Значения $K_D \cdot 10^9$ (моль/см²·с^{1/2}), полученные в ходе обработки хроноамперограмм катодной инъекции водорода в рамках диффузионных моделей, учитывающих и не учитывающих ловушечные эффекты

X _{Pd} , ат. %	Cu-Pd		Ag-Pd	
	–	учет ловушек	–	учет ловушек
100	20.6±7.60	19.7±7.23	20.6±7.60	19.7±7.23
80	9.64±3.90	17.3±6.86	12.1±2.95	16.6±3.42
60	6.84±1.56	9.58±2.39	2.45±0.60	2.66±0.30
50	2.96±0.53	4.31±0.79	2.71±0.68	3.19±1.17
40	1.48±1.18	3.19±1.74	1.59±0.40	1.72±0.51
30	2.69±0.55	2.51±1.19	12.0±3.86	1.56±5.70

Анализ выражения (39) показывает, что в некий момент времени $t_{\min} = (\bar{k}_H^{\text{sorp}})^{-1}$ снижение тока i_c , t -зависимости должно смениться его медленным ростом. Подобное поведение в наших экспериментах не наблюдалось, поскольку из-за опасности появления гидридообразования продолжительность процесса инъекции всегда была меньше $t_{\min} = 18\text{—}20$ с.

Поскольку замена Cu на Ag, как и содержание палладия в его бинарных сплавах не влияет на

величину \bar{k}_H^{sorp} , то можно заключить, что определяющую роль в поглощении атомарного водорода играют ловушки, главным образом локализованные в подрешетке палладия.

Анодная экстракция водорода. Потенциостатические анодные кривые, полученные после катодной инъекции водорода в течение $t_c = 10$ с, достаточно надежно спрямляются в характеристических координатах (47). Наличие необратимой

сорбции водорода в образцах отчетливо выявляется по отличному от нуля наклону зависимости

$$i_a(t; t_c; \eta_a) - i_a^{bg}(\eta_a) / \left[\frac{1}{(t-t_c)^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}} \right] \text{ от } t^{1/2}(t-t_c)^{1/2}.$$

Снижение концентрации палладия в сплавах приводит, как и ранее, к достаточно заметному уменьшению K_D (табл. 2). При этом различие в используемых

моделях наводороживания практически, в пределах ошибки эксперимента, не проявляется в значениях комплексного коэффициента наводороживания; исключение составляет сплав Ag80Pd. Причины достаточно заметного, более чем в два раза, повышения значений K_D в сравнении с аналогичной характеристикой, полученной при анализе катодных хроноамперограмм инъекции \bar{H} , ранее обсуждались в [2].

Таблица 2. Значения $K_D \cdot 10^9$ (моль/см²·с^{1/2}), полученные в ходе обработки хроноамперограмм анодной экстракции водорода в рамках диффузионных моделей, учитывающих и не учитывающих ловушечные эффекты

X_{Pd} , ат. %	Cu-Pd		Ag-Pd	
	–	учет ловушек	–	учет ловушек
100	50.9±11.9	58.5±21.2	50.9±11.9	58.5±21.2
80	22.1±10.4	34.1±15.6	50.0±17.4	93.7±12.2
60	12.6±4.70	11.1±5.04	5.89±2.20	7.34±0.84
50	4.17±0.85	4.97±1.16	4.22±2.31	4.05±1.69
40	3.10±1.56	0.51±0.27	1.71±1.17	1.36±0.07

Характерно, что значения константы скорости $\bar{k}_{\bar{H}}^{sorp}$ для процесса, лимитирующего сорбцию \bar{H} на этапе экстракции водорода, как и при его инъекции в металл, не зависят от природы электроотрицательного компонента сплава палладия (рис. 2b). Тем не менее, величины $\bar{k}_{\bar{H}}^{sorp}$, найденные из анодных кривых спада тока, заметно ниже аналогичных характери-

стик, полученных на этапе катодной инъекции водорода. Более того, наблюдается закономерное, почти линейное снижение $\bar{k}_{\bar{H}}^{sorp}$ по мере роста X_{Pd} . Обе указанные особенности вполне могут быть связаны с неконтролируемыми изменениями состояния поверхности палладия и его сплавов при ступенчатом переходе от катодного к анодному режиму поляризации.

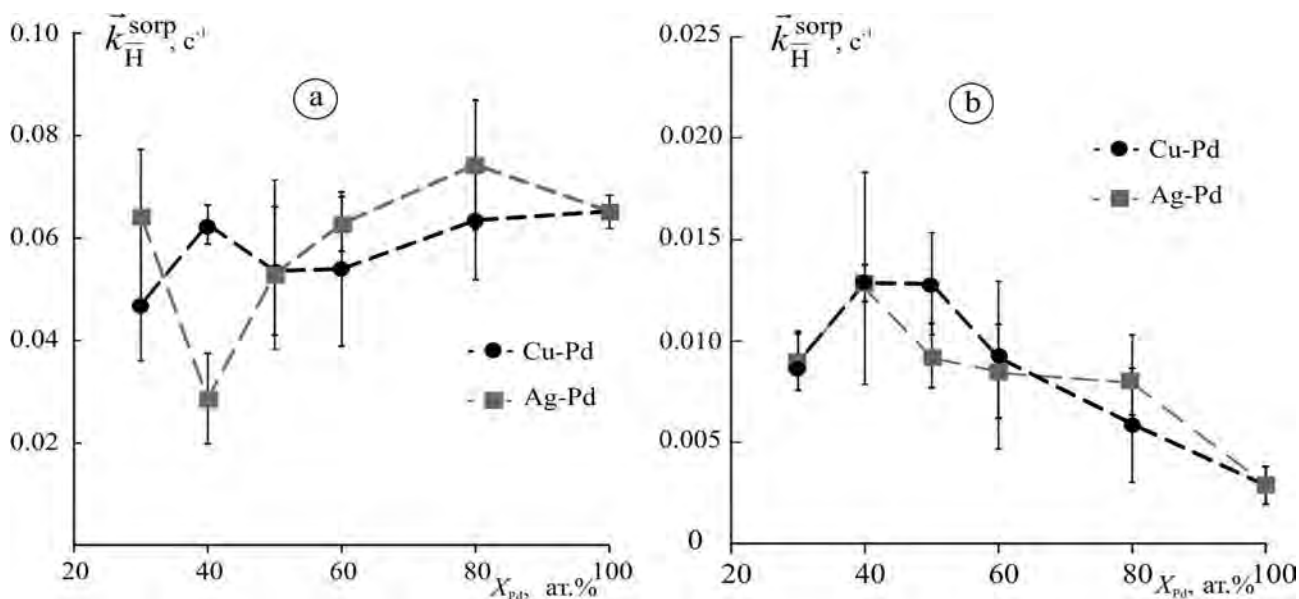


Рис. 2. Влияние состава сплавов палладия на эффективную константу скорости процесса необратимой сорбции атомарного водорода в ловушках на этапе его катодной инъекции (a) и последующей анодной экстракции (b) после накопления в образцах в течение 10 с при $\eta_c = -0.08$ В

Напомним, в заключение, что развитая в работе модель диффузионно-контролируемого процесса наводороживания с учетом работы системы стоков изначально не учитывает затруднений собственно фазограничного проникновения атомарного водорода из адсорбционного слоя в образец. Поэтому графической обработке подвергался массив данных катодной и анодной хроноамперометрии, полученных при временах, когда транспортные процессы с участием \bar{H} заведомо были медленнее стадии фазограничного обмена. Установление роли необратимой сорбции водорода в металле на начальном этапе процесса наводороживания, когда проявлениями фазограничной кинетики еще нельзя пренебречь, составляет задачу будущих исследований.

ВЫВОДЫ

1. Необратимая сорбция атомарного водорода на системе объемно-распределенных стоков (предположительно одинаковой природы) может быть выявлена средствами графического анализа потенциостатических хроноамперограмм катодной инъекции и последующей анодной экстракции водорода, но лишь в случае, если сорбция лимитируется каким-то не диффузионным процессом.

2. Координаты линеаризации катодных i, t -кривых существенно более простые, чем анодных, при этом получение какой-либо новой информации о режиме и характеристиках работы стоков из анодных хроноамперограмм исключено.

3. Наводороживание компактных образцов из палладия и его гомогенных сплавов с медью и серебром ($X_{Pd} \leq 30$ ат.%) сопровождается ассимиля-

цией абсорбированного водорода на стоках, протекающей в не диффузионном режиме.

4. Количество необратимо сорбированного водорода невелико, благодаря чему значение константы K_D практически не чувствительно к изменению модели процесса диффузионного наводороживания металла.

5. Эффективная константа скорости $\bar{k}_{\bar{H}}^{sorp}$ процесса сорбции водорода в палладии и его гомогенных сплавах с медью и серебром, полученная по данным катодной хроноамперометрии, не зависит не только от природы, но и концентрации электроотрицательного компонента, а значит ловушки атомарного водорода главным образом локализованы в подрешетке палладия. Значения $\bar{k}_{\bar{H}}^{sorp}$, найденные из опытов по анодной экстракции водорода, существенно ниже.

Исследование поддержано Минобрнауки России в рамках госзадания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 гг, проект № 675. а также грантом РФФИ № 13—08—12408.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 2, с. 172—177.
2. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 2, с. 178—188.
3. *Справочник по специальным функциям* / Под ред. М. Абрамовича и И. Стиган. Москва, Наука, 1979, 832 с.
4. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, Hamilton, 2001, 850 p.

CATHODIC INJECTION, ANODIC EXTRACTION AND HYDROGEN DIFFUSION IN METALLURGICAL Cu, Pd- AND Ag, Pd-ALLOYS. III. ACCOUNTING IRREVERSIBLE HYDROGEN SORPTION

© 2016 N. B. Morozova, A. V. Vvedenskii

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia

e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Received 26.01.2016

Abstract. It was developed the theory of step potentiostatic chronoamperometry of cathode injection of atomic hydrogen in the metal and its inverse anode extraction, which takes into account the possible kinetic difficulties of irreversible assimilation of hydrogen by traps. Along with the volume-diffusion model of hydrogen sink into traps there were considered three non diffusion models, where

the process of sorption in traps can be monitored by the stage of \bar{H} phase-boundary penetration, its adsorption at the inner surface of the trap or recombination with the formation of molecular hydrogen. It was shown that all these stages are kinetically indistinguishable. However they can be identified by graphical analysis of cathodic and anodic chronoamperograms, whereas the diffusion limitations of hydrogen sink into traps can not be revealed in the form of i , t -dependencies. The values of effective rate constant of hydrogen sorption in traps for Cu, Pd- and Ag, Pd-alloys with $X_{Pd} \geq 30$ at. % almost independent on the palladium concentration.

Keywords: step chronoammetry, cathodic injection, anodic extraction, atomic hydrogen, palladium alloys, irreversible sorption, traps.

REFERENCES

1. Morozova N. B., Vvedenskii A. V., Beredina I. P. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*, 2014, vol. 16, no. 2, pp. 172—177. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_2_2014_009.pdf

2. Morozova N. B., Vvedenskii A. V., Beredina I. P. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*, 2014,

vol. 16, no. 2, pp. 178—188. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_2_2014_010.pdf

3. *Spravochnik po special'nykh funktsiyam* / Russ. ed.: M. Abramovicha and I. Stigan. Moscow, Nauka Publ., 1979, 832 p.

4. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, Hamilton, 2001, 850 p.

Морозова Наталья Борисовна — к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел. +7(473) 2208538, e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Morozova Natalia B. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; +7(473) 2208538, e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexander V. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; тел.: +7(473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru