



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11261>**Водородопроницаемость фольги из холоднокатаных сплавов 48Cu52Pd с различной предобработкой поверхности**Н. Б. Морозова¹✉, Л. Е. Сидякина¹, А. И. Донцов^{1,2}, А. В. Введенский¹¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация**Аннотация**

Процесс проникновения атомарного водорода вглубь металлической фазы осложнен фазограничным переходом со стороны жидкой и/или газовой фазы, поэтому чистота поверхности металлов и сплавов имеет особое значение. Цель данной работы – выявление роли предварительной подготовки поверхности с применением импульсов фотонов, ультразвука и циклирования потенциала в формировании параметров водородопроницаемости металлических холоднокатаных мембран из сплава 48Cu52Pd.

Объектом исследования служила фольга медно-палладиевого гомогенного сплава состава 48 ат. % Cu – 52 ат. % Pd. Исследуемые образцы получены методом холодной прокатки, толщина которых составляла 10 и 16 мкм. Предварительная подготовка поверхности включала в себя промывание в ацетоне, использование ультразвука, импульсной фотонной обработки, а также четырехкратное циклирование в широкой области потенциалов. Электрохимические исследования проведены методами циклической вольтамперометрии и катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном растворе 0.1M H₂SO₄. Расчет параметров водородопроницаемости проведены с применением математических моделей для образцов конечной и полубесконечной толщины.

Установлено, что для фольги сплава 48Cu52Pd обработка поверхности импульсами фотонов приводит как к росту скорости ионизации атомарного водорода, так и к увеличению шероховатости ее поверхности. Коэффициент диффузии атомарного водорода не зависит от способа предварительной обработки поверхности ультразвуком и импульсами фотонов. Константа скорости экстракции атомарного водорода после применения фотонной обработки возрастает, следовательно, облегчаются процессы как внедрения, так и ионизации H вследствие освобождения активных центров поверхности. Электрохимическая очистка поверхности при проведении четырехкратного циклирования потенциала способствует росту константы скорости экстракции атомарного водорода.

Ключевые слова: фольга 48Cu52Pd, холодная прокатка, водородопроницаемость, предподготовка поверхности, импульсная фотонная обработка, ультразвук

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект № FZGU-2023-0006.

Для цитирования: Морозова Н. Б., Сидякина Л. Е., Донцов А. И., Введенский А. В. Водородопроницаемость фольги из холоднокатаных сплавов 48Cu52Pd с различной предобработкой поверхности. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 373–382. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11261>

For citation: Morozova N. B., Sidiyagina L. E., Dontsov A. I., Vvedenskii A. V. Hydrogen permeability of 48Cu52Pd cold-rolled alloy foil and different methods of its surface pretreatment. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 373–382. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11261>

✉ Морозова Наталья Борисовна, e-mail: mnb@chem.vsu.ru

© Морозова Н. Б., Сидякина Л. Е., Донцов А. И., Введенский А. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Получение водорода высокой чистоты важно не только для водородной энергетики, но также для гидроочистки, гидрокрекинга, получения синтетического топлива и т. д. [1]. Различные материалы, такие как полимеры, цеолиты, углерод и некоторые металлы, ранее исследованы в целях получения высококачественных мембран для выделения H_2 из смеси с другими газами [2], однако большинство из перечисленных мембран демонстрируют низкую селективность. Мембраны на основе палладия обладают высокой проницаемостью и селективностью к молекулярному водороду в связи с высокой скоростью его диссоциации и быстротой проникновения атомарного водорода вглубь металлической фазы [3]. Основное требование к таким мембранам связано с предотвращением отравления их поверхности серой и ее соединениями. Для этого к палладию добавляют медь, золото и серебро, как по отдельности, так и в различных комбинациях [4–6].

В частности, мембраны из сплавов системы Pd-Cu признаны наиболее перспективными в связи с их относительно низкой стоимостью, заметной устойчивостью к отравлению и более высокой водородопроницаемостью по сравнению с другими мембранами на основе Pd [5, 7–10]. Во всем интервале концентраций кристаллические сплавы Pd-Cu представляют собой непрерывный ряд твердых растворов [11]. При этом сплав Cu-Pd с содержанием палладия 47 ат. %, демонстрирует наиболее высокую водородную проницаемость [12]. Он также является экономически эффективным, поскольку содержание меди составляет чуть больше 50 ат. % [5]. Такой сплав обладает резким максимумом водородопроницаемости и при равновесии образует β -фазу твердого раствора Pd-Cu. Отмечено [9], что несмотря на одинаковые соотношения компонентов в сплаве высокотемпературная фаза с ГЦК решеткой (α -фаза), благодаря плотной структуре, демонстрирует значительно более низкую водородопроницаемость, чем β -фаза.

Процесс проникновения атомарного водорода вглубь металлической фазы осложнен фазограничным переходом со стороны жидкой и/или газовой фазы [13], в связи с чем предъявляются дополнительные требования к чистоте поверхности металлов и сплавов. Особенно это важно при использовании металлических мембран, полученных методом холодной прокатки. В частности, использование органических масел при

прокатке сильно загрязняет поверхность металлической фазы, что тормозит процесс проникновения атомарного водорода в металл. Кроме того, масла могут образовывать прочные полимерные пленки на поверхности. В случае изготовления тонких мембран, с толщиной порядка нескольких мкм, механическая очистка их поверхности вообще не приемлема, а при использовании сплавных мембран, кроме того, исключается возможность использования химического травления.

Одними из наиболее распространенных методов подготовки поверхности металлических образцов, которые можно применить для сплавов, являются: лазерная [14, 15] и ультразвуковая [16, 17] очистка, высокотемпературный отжиг [18, 19], а также электрохимическая очистка [20]. Большинство физических методов очистки достаточно эффективны, удаляют стойкие поверхностные загрязнения, но чрезмерная интенсивность очистки приводит к повреждению поверхности. В то же время электрохимический метод очистки позволяет путем подбора потенциала и оптимального количества циклирования удалять вещества различной растворимости с поверхности благородных металлов, а также сплавов на их основе без изменения морфологии поверхности [21].

Цель данной работы – выявление роли предварительной подготовки поверхности с применением импульсов фотонов, ультразвука и циклирования потенциала в формировании параметров водородопроницаемости металлических холоднокатанных мембран из сплава 48Cu52Pd.

2. Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбрана медно-палладиевая фольга толщиной l и состава 48 ат. % Cu – 52 ат. % Pd, полученная методом холодной прокатки*. Фольга подвергалась разным способам предподготовки поверхности. Условия предподготовки включали в себя промывание в ацетоне (30 мин) в ультразвуковой ванне (ODA-LQ07 (Россия)) при рабочей частоте 40 кГц. Далее следовала импульсная фотонная обработка (ИФО) при энергии излучения ~ 35 Дж·см⁻² на установке УОЛП-1 в вакууме 10^{-3} Па с применением мощных импульсных ксеноновых ламп типа ИНП 16/250 (спектр излучения 0.2 – 1.2 мкм), а также последующий отжиг в вакууме при 350 °С.

* Изготовление образцов сплавов палладия проведено в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова

Толщина образцов и способ предподготовки поверхности представлены в табл. 1.

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата IPC-Compact. Рабочий электрод представлял собой образец металлической фольги из сплава 48Cu52Pd, прикрепленный с помощью токопроводящего графитового клея к электроду из спектрально чистого графита. Исследования вели в деаэрированном растворе 0.1M H₂SO₄ (ос.ч.) в трехэлектродной ячейке с разделенными шлифом анодным и катодным пространствами. В качестве электрода сравнения использовался медно-сульфатный электрод ($E = 0.298$ В). Вспомогательным электродом служил электрод из платинированной платины Pt(Pt). Все потенциалы в работе пересчитаны относительно стандартного водородного электрода, а токи отнесены к единице видимой поверхности. Площадь исследуемых образцов фольги не превышала 0.5 см².

Исследования проводили методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии.

Получение вольтамперограмм (ВАГ) начинали с предварительного четырехкратного циклирования рабочего электрода в области потенциалов от $E_c = -0.27$ В до $E_a = 1.70$ В со скоростью сканирования 5 мВ/с. Перед началом циклирования, а также далее между циклами, проводилась предполяризация электрода в рабочем растворе при потенциале $E_{\text{пп}} \approx 0.30$ В в течение $t_{\text{пп}} = 500$ с. Электрод при этом не извлекали из раствора. Найдено, что увеличение числа циклов не приводит к существенным изменениям формы вольтамперограмм.

Методом циклической вольтамперометрии также определен потенциал ионизации атомарного водорода $E_{\text{п}}$ как потенциал пика ионизации водорода на четвертой циклограмме. Величину $E_{\text{п}}$ использовали при получении анодного полупериода хроноамперограммы. Отметим, что значения $E_{\text{п}}$ несколько различались вследствие некоторой неоднородности поверхности сплава после прокатки.

Перед получением i, t -зависимостей проводилась предполяризация электрода при потенциале $E_{\text{пп}} \approx 0.30$ В, который соответствует значениям катодного тока, не превышающим 2–4 мкА. Хроноамперограммы получены при катодном потенциале наводороживания $E_c = -0.08$ В за t_c от 1 до 10 с, а также анодном потенциале ионизации $E_{\text{п}}$ в течение $t_a = 500$ с. Катодный полупериод хроноамперограммы характеризует процесс инжекции атомарного водорода, в то время как анодный отражает его экстракцию. Время наводороживания образцов выбрано таким образом, чтобы не допустить образование β -фазы гидрида палладия внутри металлической фазы. За $t_c = 10$ с в сплаве образуется α -фаза твердого раствора Pd-H, которая характеризуется соотношением H/Pd = 0.02. Полагали, что перезарядка двойного электрического слоя завершается достаточно быстро, а потому наблюдаемый в течение не менее 500 с спад анодного тока i_a главным образом обусловлен фарадеевским процессом ионизации атомарного водорода.

Микрофотографии исследуемых образцов получены на атомно-силовом микроскопе Solver P47PRO (Россия) в полуконтактном (прерывисто-контактном) режиме сканирования.

3. Результаты и их обсуждение

2.1. Анализ циклических вольтамперограмм и хроноамперограмм

Циклические вольтамперограммы четырехкратного циклирования, полученные на исследуемых образцах, представлены на рис. 1. Они характеризуются двумя основными пиками. Пик на анодной ветви кривой соответствует ионизации атомарного водорода при $E \sim 0.2-0.4$ В, а пик на катодной ветви при $E \sim 0.55$ В – восстановлению PdO [22]. Отсутствие пика ионизации при первом циклировании на образцах 1 и 3 говорит о том, что активные центры поверхности остаются заблокированными даже после применения УЗ и ИФО. Следовательно, процедура предподготовки, которую использовали для

Таблица 1. Исследуемые объекты и способ предподготовки их поверхности

Образец	l , мкм	Способ предподготовки		
		Ацетон	УЗ (30 мин)	Длительность ИФО, с ; $I = 50$ А
1	16	+	+	–
2	10	+	+	1.0·10 (одна сторона)
3	10	+	+	0.7·10 (две стороны)
4	10	+	+	0.7·10 (одна сторона)

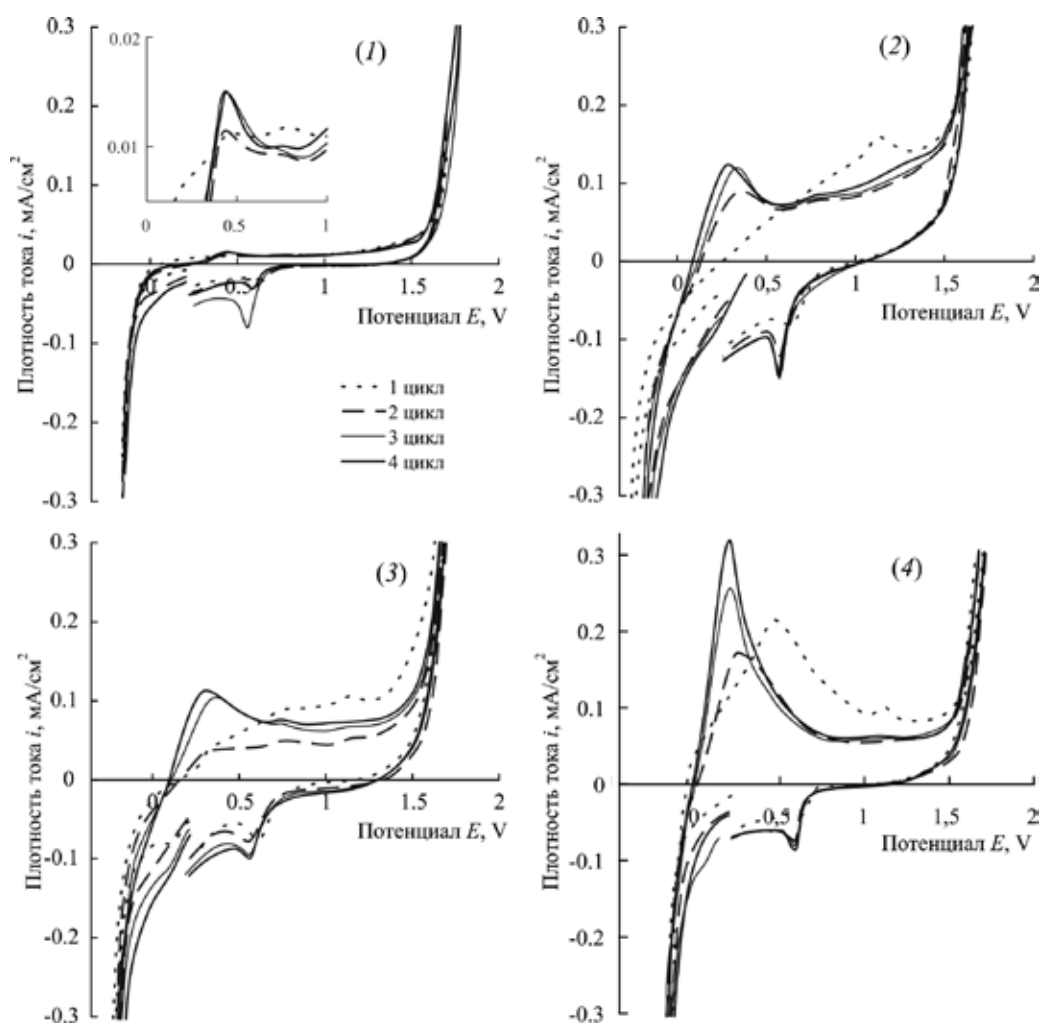


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые с четырехкратным сканированием потенциала образцов 1–4 сплава 48Cu52Pd, полученные в растворе 0.1M H_2SO_4 со скоростью сканирования 5 мВ/с

этих образцов, малоэффективна. Можно предположить, что не происходит полного удаления продуктов отжига масла, используемого при прокатке сплавов. В области потенциалов от 1.1 до 1.3 В на анодной ветви кривой наблюдается размытый пик электроокисления (ЭО), вероятно, связанный с окислением следов органических масел на поверхности. Однако на последующих циклах заметно его подавление и, как следствие, появление (образцы 1, 3) или возрастание (образцы 2, 4) пика ионизации атомарного водорода.

Для нахождения параметров процессов внедрения и ионизации атомарного водорода получены двухступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы. Все хроноамперограммы соответствуют времени наводороживания образцов $t_c = 10$ с. Как катодные, так и анодные спады тока на всех образцах имеют одинаковый характер.

На катодных спадах тока наблюдается довольно резкое снижение скорости экстракции за первые 3–4 секунды. Для образца 4 этот спад происходит более резко, чем для образцов 1–3. Анодные спады тока также имеют четкий пик тока ионизации H, который нелинейно снижается и завершает резкий спад уже после первых 10 с (рис. 2).

Наибольшие скорости ионизации наблюдаются на четвертом образце, а наименьшие на первом, а значит использование ИФО играет значительную роль в устранении масляных продуктов прокатки и последующего отжига образца. Из сопоставления полученных результатов видно, что наибольшая скорость ионизации наблюдается на фольге четвертого образца, который подвергался промыванию в ацетоне, воздействию ультразвука и фотонной обработке с одной стороны. Наименьший пик ионизации характерен для образца без применения ИФО.

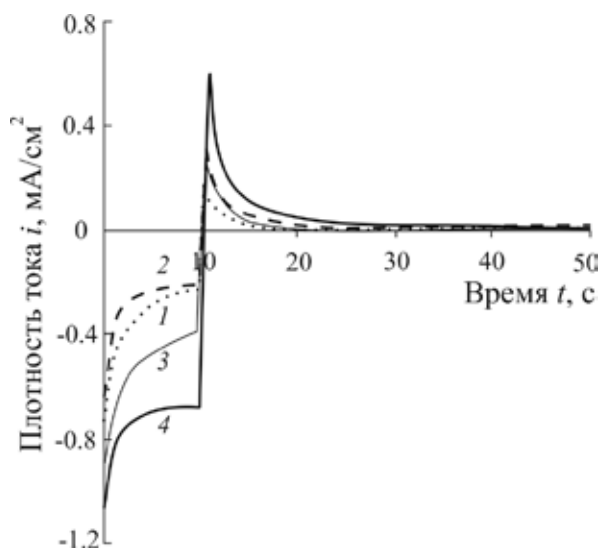


Рис. 2. Совмещенные катодные и анодные хроноамперограммы исследуемых образцов (1–4) сплава 48Cu52Pd, полученные в растворе 0.1M H₂SO₄ после проведения четырехкратного циклирования при $t_c = 10$ с

Следовательно, фотонная обработка поверхности вносит заметный вклад в очистку поверхности образцов сплава палладия с медью после прокатки, причем данный эффект заметно проявляется на всех образцах, подвергнутых облучению фотонами.

2.2. Микроскопическое исследование поверхности образцов

Геометрические характеристики поверхности сплавов 48Cu52Pd как до, так и после ИФО установлены с помощью атомно-силовой ми-

кроскопии (АСМ). При сопоставлении микрофотографий (рис. 3) видно, что применение ИФО приводит к появлению глобул на поверхности образцов, достигающих размеров ~700 нм. Глобулы находятся на исходно ровной поверхности, что дает основание полагать их образование в результате обратного осаждения сплава после процедуры ИФО. Наличие данных частиц приводит к увеличению общей площади поверхности исследуемых образцов. Также на микрофотографиях до проведения ИФО отчетливо видны границы зерен сплава, диаметр которых составляет около 15–20 мкм.

По результатам АСМ шероховатость поверхности сплава после ИФО увеличивается в 3–5 раз. Можно предположить, что после проведения импульсной фотонной обработки поверхности происходит не только удаление продуктов масел, используемых при прокатке, но и обратное осаждение сплава с образованием глобул. Результатом этого является развитие поверхности сплава.

Возрастание скорости ионизации водорода на сплавах после проведения ИФО может быть связано и с увеличением площади поверхности образцов. Однако даже пятикратное ее увеличение (если сравнивать высоту пиков вольтамперограмм 1 образца без ИФО с образцами 2–4) не приведет к результатам, полученным на образцах 2–4. Это означает, что увеличение скорости ионизации водорода следует связать не столько с ростом площади поверхности сплава, сколько с изменением состояния его поверхностного слоя.

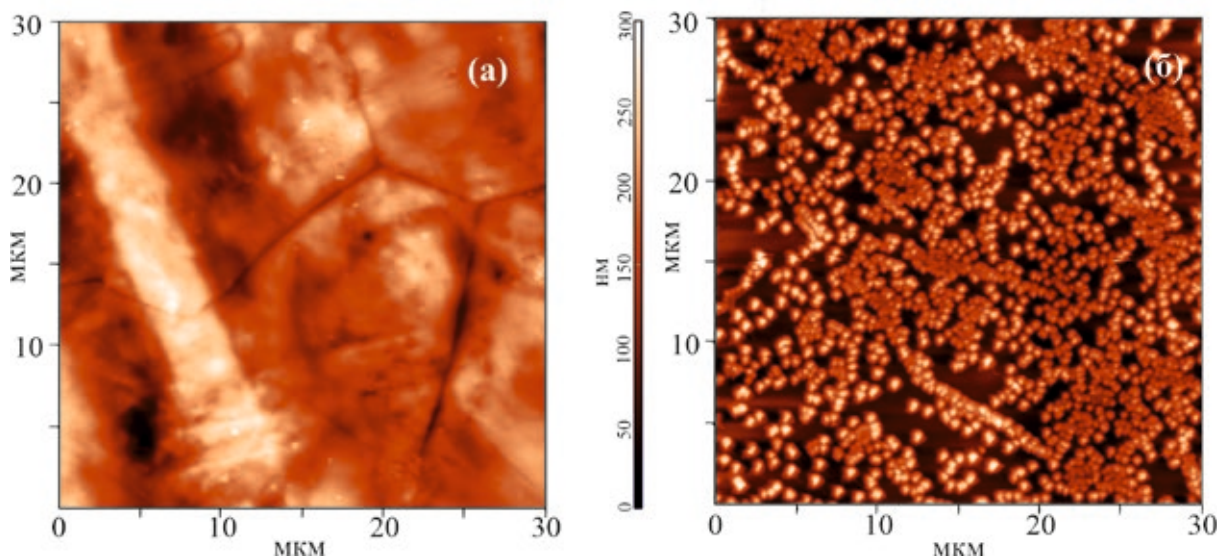


Рис. 3. АСМ-микрофотографии, полученные на сплаве 48Cu52Pd до (а) и после (б) проведения ИФО

2.3. Расчет параметров водородопроницаемости

Для обработки i, t -кривых использовались две модели нахождения параметров водородопроницаемости. Первая модель справедлива для образцов полубесконечной толщины [13], для которых за период наводороживания 10 с атомарный водород не успевает пересечь исследуемый образец. Ее применение адекватно описывает процессы внедрения и ионизации атомарного водорода для образцов с толщиной более 10 мкм. Вторая модель, применима для образцов конечной толщины, не превышающих 10 мкм [24].

В связи с тем, что образец 1 имеет толщину 16 мкм, для него справедливо использование первой модели для расчетов параметров водородопроницаемости. В то же время спады токов, полученные на образцах 2–4, обрабатывались по модели тонких электродов. Это означает, что для первого образца не представляется возможным рассчитать коэффициент диффузии D_H . Здесь можно найти только комплексный параметр, а именно коэффициент водородопроницаемости K_D , включающий в себя коэффициент диффузии и изменение концентрации атомарного водорода в пленке от ее равновесного значения Δc_H :

$$K_D = \sqrt{D_H} \cdot \Delta c_H \quad (1)$$

На катодных хроноамперограммах можно выделить две области спада тока. Одна расположена при начальных временах $t \leq 3$ с, а вторая – при временах $t > 4$ с. В начальный промежуток времени скорость определяющей стадией является именно стадия перехода атомарного водорода через межфазную границу раствор/металл. Следовательно, на начальном участке осуществляется фазограничный контроль процесса внедрения атомарного водорода, который для электродов с $l > 10$ мкм описывается уравнением [13]:

$$i_c(t) = i_c(0) - [i_c(0) - i_c^\infty] \cdot \frac{2\bar{k}}{\pi^{1/2} \cdot D_H^{1/2}} \cdot t^{1/2}, \quad (2)$$

а для образцов с $l < 10$ мкм [23]:

$$\ln[i_c(t) - i_c^\infty] = \ln(F\bar{k}\Delta c_H) - \frac{\bar{k}t}{l} \quad (3)$$

Здесь $i_c(0)$ и i_c^∞ – начальный и стационарный катодный ток хроноамперограмм соответственно, \bar{k} – эффективная константа скорости экстракции H.

При временах процесса наводороживания, превышающих 4 с, контроль переходит к ста-

дии твердофазной диффузии, и для образцов с $l > 10$ мкм описывается уравнением:

$$i_c(t) = i_c^\infty + \frac{FK_D}{\pi^{1/2}t^{1/2}}, \quad (4)$$

тогда как для образцов с $l < 10$ мкм:

$$\ln[i_c(t) - i_c^\infty] = \ln\left(\frac{2FD_H}{l} \Delta c_H\right) - \frac{2D_H t}{l^2} \quad (5)$$

Параметры водородопроницаемости, найденные по анодным спадам тока, также рассчитаны с применением двух математических моделей. Однако вследствие более сложного математического решения уравнения, описывающего полную анодную кривую спада тока, удается количественно рассмотреть только случай смешанной диффузионно-фазограничной кинетики. При этом рассматривали участки анодных хроноамперограмм, полученные при $t > 30$ с. В данном случае в моделях для электродов как полубесконечной, так и конечной толщины уравнения линеаризации анодных спадов тока имеют вид:

– для электродов с $l > 10$ мкм

$$i_a(t) = i_a^\infty - \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} \left(\frac{1}{(t-t_c)^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}} \right); \quad (6)$$

– для электродов с $l < 10$ мкм

$$\ln\left(\frac{i_a(t) - i_a^\infty}{i_a(t_c) - i_a^\infty}\right) \approx -\frac{\pi^2 D_H (t - t_c)}{4l^2} \quad (7)$$

Здесь $i_a(t_c)$ и i_a^∞ – начальный и стационарный анодный ток хроноамперограмм соответственно.

С применением уравнений линеаризации (2)–(7) в данных условиях удастся рассчитать только параметры D_H и Δc_H – для тонких образцов, и K_D – для образца 1, которые находили по величине наклонов линеаризованных зависимостей. Полученные параметры представлены в табл. 2.

Интересно отметить, что использование обработки поверхности с применением импульсов фотонов практически не влияет на коэффициент диффузии образцов 2–4, который в первую очередь определяется структурой и химическим составом сплава. Однако концентрация атомарного водорода в сплаве линейно снижается при уменьшении интенсивности облучения при переходе от второго образца к четвертому, причем как на начальном этапе, когда реализуется фазограничный контроль, так и при больших временах, когда доминирует диффузионный контроль.

Таблица 2. Значения параметров водородопроницаемости, рассчитанные по катодным и анодным хроноамперограммам в условиях кинетики с разным контролем

Образец		1	2	3	4	
Катодные процессы	Диффузионный контроль	$D_H \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	–	3.24 ± 1.96	4.33 ± 0.69	3.83 ± 0.11
		$\Delta c_H \cdot 10^5, \text{моль}/\text{см}^3$	–	5.26 ± 1.95	4.06 ± 0.05	2.48 ± 0.53
	Фазограничный контроль	$\bar{k} \cdot 10^4, \text{см}/\text{с}$	3.16 ± 0.05	4.66 ± 1.51	5.12 ± 0.78	6.74 ± 1.41
		$\Delta c_H \cdot 10^5, \text{моль}/\text{см}^3$	–	1.93 ± 0.94	1.48 ± 0.48	1.02 ± 0.25
	$K_D \cdot 10^9, \text{моль}/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$	6.24 ± 0.05	8.90 ± 0.54	6.68 ± 0.63	4.86 ± 1.02	
Анодные процессы	$D_H \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	–	1.02 ± 0.01	1.70 ± 0.20	1.34 ± 0.07	
	$\Delta c_H \cdot 10^5, \text{моль}/\text{см}^3$	–	0.44 ± 0.20	0.32 ± 0.21	1.69 ± 1.13	
	$K_D \cdot 10^9, \text{моль}/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$	0.39 ± 0.11	0.44 ± 0.08	0.42 ± 0.12	1.70 ± 0.21	

Величина эффективной константы скорости экстракции атомарного водорода \bar{k} наоборот увеличивается. Т. к. константа скорости характеризует фазограничный переход H и поверхностные процессы, в частности экстракцию атомарного водорода из сплава, следовательно, именно она должна быть чувствительна к чистоте поверхности. Значит, чем выше \bar{k} , тем чище должна быть поверхность, следовательно, при переходе от образца 1 к образцу 4 поверхность очищается. Полученные данные объясняют увеличение пика ионизации на вольтамперограммах и наличие максимальных токов ионизации хроноамперограмм при переходе от образца 1 к образцу 4. Константа водородопроницаемости K_D изменяется таким же образом, что и изменение концентрации атомарного водорода в сплаве. Однако для образца 1 водородопроницаемость ниже, чем для образцов 2 и 3, но выше, чем для образца 4.

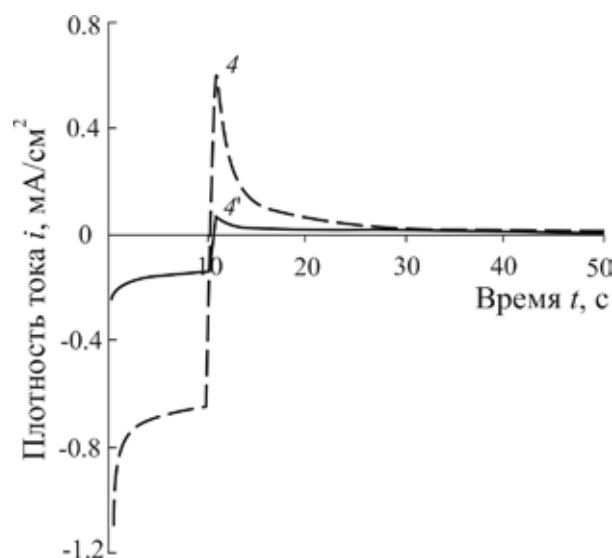
В значении K_D , согласно (1) большой вклад вносит именно концентрация атомарного водорода, а не коэффициент его диффузии. Из сравнения результатов, полученных по катодным и анодным спадам тока, следует, что значения коэффициента диффузии D_H , найденные по анодным спадам, почти вдвое меньше, чем по катодным. Последнее может быть связано с тем, что часть атомарного водорода захватывается в ловушечных дефектах сплава, а потому за время эксперимента (500 с) не удается полностью извлечь весь внедренный атомарный водород.

2.4. Роль предварительной электрохимической подготовки поверхности

Подавление анодного пика ЭО при переходе от первого к четвертому циклу вольтамперо-

грамм (рис. 1) происходит в результате многократного циклирования потенциала электрода. В связи с этим интересно посмотреть роль электрохимической подготовки поверхности в общей процедуре очистки. Для данного исследования выбран образец, демонстрирующий самую высокую скорость ионизации атомарного водорода, т. е. образец 4. Для данного образца получены хроноамперограммы без проведения предварительного 4-х кратного циклирования потенциала и после циклирования (рис. 4). Далее образец 4, не подвергнутый предварительному циклированию, обозначен как 4'.

При сравнении i, t -кривых, полученных на образце 4', с кривыми, полученными на образ-


Рис. 4. Хроноамперограммы для образца 4 сплава 48Cu52Pd, полученные в растворе 0.1M H₂SO₄ без (4') и после проведения предварительного четырехкратного циклирования потенциала (4)

це 4, видно, что скорость внедрения ниже примерно в 5 раз, а скорость ионизации – ниже почти в 10 раз. Для данных образцов ограничили расчетами параметров водородопроницаемости только по катодным спадам тока, т. к. они более информативны.

Сопоставляя параметры, рассчитанные для образцов 4' и 4, можно отметить, что коэффициент диффузии атомарного водорода для обоих образцов совпадает в пределах ошибки (табл. 3). Однако константа скорости экстракции уменьшилась почти в 2 раза, что говорит о том, что фазограничный переход для сплава без предварительной электрохимической подготовки затруднен. Концентрация атомарного водорода в сплаве как на стадии фазограничного обмена, так и на диффузионной стадии уменьшалась. В то же время концентрация Н на стадии фазограничного обмена снижается в большей степени для образца, где не проводилось предварительное циклирование потенциала. Данный факт, на наш взгляд, можно связать с затруднениями процесса проникновения атомарного водорода через границу раздела металл/раствор. Для образца 4' характерны заниженные значения параметров водородопроницаемости, за исключением коэффициента диффузии.

Выводы

1. Методами вольтамперометрии и хроноамперометрии установлено, что для фольги из холоднокатаного сплава 48Cu52Pd обработка поверхности импульсами фотонов приводит к росту скорости ионизации атомарного водорода в 15–25 раз в зависимости от образца. При этом происходит не только очистка поверхности образца, но и увеличение шероховатости его поверхности (в 3–5 раз), скорее всего за счет обратного осаждения сплава в ходе фотонной обработки.

2. Коэффициент диффузии атомарного водорода для образцов с толщиной $l = 10$ мкм составляет около $4 \cdot 10^{-8}$ см²/с и не зависит от способа предварительной обработки поверхности ульт-

развуком и импульсами фотонов. В то же время константа скорости экстракции атомарного водорода, характеризующая скорость собственно фазограничного перехода, слегка возрастает при переходе от образца 1 к образцу 4 от $3.16 \cdot 10^{-4}$ до $6.74 \cdot 10^{-4}$ см/с соответственно. Данный факт говорит о том, что облегчаются процессы как внедрения, так и ионизации вследствие освобождения активных центров поверхности.

3. Электрохимическая очистка поверхности, осуществляемая путем проведения четырехкратного циклирования потенциала в широком интервале значений, способствует росту константы скорости экстракции от $3.29 \cdot 10^{-4}$ до $6.74 \cdot 10^{-4}$ см/с.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Бабак В. Н., Диденко Л. П., Квурт Ю. П., Семенова Л. А. Исследования работы мембранного модуля на основе палладиевой фольги при высоких температурах. *Теоретические основы химической технологии*. 2018;52(2): 157–170. <https://doi.org/10.7868/S0040357118020045>
2. Han Z., Xu R., Ningbo N., Xue W. Theoretical investigations of permeability and selectivity of Pd-Cu and Pd-Ni membranes for hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46: 23715. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.145>
3. Liu J., Bellini S., Niek C. A. de Nooijer, ... Caravella A. Hydrogen permeation and stability in ultra-thin Pd-Ru supported membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(12): 7455–7467. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.212>
4. Bosko M. L., Fontana A. D., Tarditi A., Cornaglia L. Advances in hydrogen selective membranes based

Таблица 3. Параметры водородопроницаемости, полученные для образцов 4 и 4'

Образец	Катодные процессы				$K_D \cdot 10^9$, моль/см ² ·с ^{1/2}
	Диффузионный контроль		Фазограничный контроль		
	$D \cdot 10^8$, см ² /с	$\Delta c_H \cdot 10^5$, моль/см ³	$\bar{k} \cdot 10^4$, см/с	$\Delta c_H \cdot 10^5$, моль/см ³	
4	3.83±0.11	2.48±0.53	6.74±1.41	1.02±0.25	4.86±1.02
4'	3.79±0.18	1.41±0.65	3.29±1.23	0.55±0.01	2.74±0.84

- on palladium ternary alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46(29): 15572–15594. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.082>
5. Endo N., Furukawa Y., Goshome K., Yaegashi S., Mashiko K., Tetsuhiko M. Characterization of mechanical strength and hydrogen permeability of a PdCu alloy film prepared by one-step electroplating for hydrogen separation and membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(16): 8290–8297. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.089>
6. Nooijer N., Sanchez J., Melendez J. Influence of H₂S on the hydrogen flux of thin-film PdAgAu membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45 (12): 7303–7312. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.194>
7. Lee Y-H., Jang Y., Han D. Palladium-copper membrane prepared by electroless plating for hydrogen separation at low temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(6): 106509. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106509>
8. Yuna S., Oyama S. T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *Journal of Membrane Science*. 2011;375(1-2): 28–45. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.057>
9. Decaux C., Ngameni R., Solas D. Time and frequency domain analysis of hydrogen permeation across PdCu metallic membranes for hydrogen purification. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(10): 4883–4892. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.100>
10. Zhao P., Goldbach A., Xu H. Low-temperature stability of body-centered cubic PdCu membranes. *Journal of Membrane Science*. 2017;542: 60–67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.049>
11. Иевлев В. М., Рошан Н. Р., Белоногов Е. К., Куцев С. Б., Канькин 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;14(4): 422–427. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18485336>
12. *Водород в металлах* / под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир; 1981. Т.2. 430 с.
13. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu-Pd и Ag-Pd. I. Анализ модели. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014;50(6): 573–578. <https://doi.org/10.7868/S0044185614060138>
14. Francia E. D., Lahoz R., Neff D., Caro T. D., Angelini E., Grassini S. Laser-cleaning effects induced on different types of bronze archaeological corrosion products: chemical-physical surface characterization. *Applied Surface Science*. 2022;573: 150884 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150884>
15. Liu Y., Liu W. J., Zhang D. Experimental investigations into cleaning mechanism of ship shell plant surface involved in dry laser cleaning by controlling laser power. *Applied Physics A*. 2020;126: 866. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04050-y>
16. Mao H., Fan W., Cao H., Chen X., Qiu M., Verweij H., Fan Y. Self-cleaning performance of in-situ ultrasound generated by quartz-based piezoelectric membrane. *Separation and Purification Technology*. 2022;282(B): 120031. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120031>
17. Chong W. Y., Secker T. J., Dolder P. N., The possibilities of using ultrasonically activated streams to reduce the risk of foodborne infection from salad. *Ultrasound in Medicine and Biology*. 2021;47(6): 1616–1630. <https://doi.org/10.1016/j.ultrasmed-bio.2021.01.026>
18. Zhang H., He F., Che Y., Song Y., Zhou M., Ding D. Effect of annealing treatment on response characteristics of Pd-Ni alloy based hydrogen sensor. *Surfaces and Interfaces*. 2023;36: 102597 <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102597>
19. Yin Z., Yang Z., Du M., ... Li S. Effect of annealing process on the hydrogen permeation through Pd-Ru membrane. *Journal of Membrane Science*. 2022;654: 120572 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120572>
20. Yang H., Tang Y., Zou S. Electrochemical removal of surfactants from Pt nanocubes. *Electrochemistry Communications*. 2014;38: 134–137. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.11.019>
21. Pu H., Dai H., Zhang T. Metal nanoparticles with clean surface: The importance and progress. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2022;32: 100927. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100927>
22. Uluc A. V., Moa J. M. C., Terryn H., Bottger A. J. Hydrogen sorption and desorption related properties of Pd-alloys determined by cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014;734(15): 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.09.021>
23. Морозова Н. Б., Введенский А. В. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в металлической пленке I. Анализ токового транзиента. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(4): 451–458. <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/91/194>
24. Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Козадеров О. А., Введенский А. В. Холоднокатанные бинарные сплавы палладия с медью и рутением: внедрение и экстракция атомарного водорода. *Электрохимия*. 2022;58(9): 584–595. <https://doi.org/10.31857/S0424857022090055>

Информация об авторах

Морозова Наталья Борисовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4011-6510>
mnb@chem.vsu.ru

Сидякина Лидия Евгеньевна, магистрант 2-го года кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6002-1434>
sidykina_lidia98@mail.ru

Донцов Алексей Игоревич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наностем, Воронежский государственный университет, доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3645-1626>
dontalex@mail.ru

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>
alvved@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 15.05.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.