

Конденсированные среды и межфазные границы

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2853>

Поступила в редакцию 27.01.2020

Принята к публикации 15.04.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 541.138

Кинетика выделения атомарного водорода и водородопроницаемость сплавов Ag-Pd в щелочной среде

© 2020 Н. Д. Родина, Н. Б. Морозова✉, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Гомогенные сплавы системы Ag-Pd являются эффективными катализаторами катодной реакции выделения водорода. Они обладают высокой механической прочностью и, в меньшей степени в сравнении с металлическим палладием, подвергается водородному охрупчиванию. Целью работы было установление кинетики выделения водорода на палладии и его гомогенных сплавах с серебром в щелочной водной среде, а также исследование их водородопроницаемости.

Методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии исследовано поведение Pd и сплавов системы Ag-Pd ($X_{Pd} = 15-80$ ат. %) в водном деаэрированном растворе 0.1M KOH. Циклические вольтамперограммы для Pd и Ag80Pd имеют схожий вид, однако при введении даже небольшого количества серебра (≤ 20 ат. %) в палладий скорость ионизации водорода снижается, а дальнейшее увеличение содержания серебра в сплаве приводит к его полному подавлению. Для Ag,Pd-сплавов с содержанием палладия менее 30 ат. % пик ионизации водорода на вольтамперограммах не фиксируется. Зависимости пикового тока ионизации от скорости сканирования потенциала для всех изученных сплавов линейны и экстраполируются в начало координат, что говорит о наличии твердофазных диффузионных затруднений процесса. Наклон их прямых для сплавов Ag60Pd и Ag50Pd выше, чем для сплава Ag80Pd, что может свидетельствовать о проявлении на поверхности окисленных форм серебра. На всех изученных электродах зависимость потенциала пика тока от логарифма скорости сканирования линейно возрастает, а это указывает на необратимый характер электрохимической стадии ионизации водорода, осложненной его твердофазной диффузией. Для расчета параметров водородопроницаемости сплавов потенциостатически получены катодные и анодные спады тока при различном времени наводороживания от 1 до 10 с. С увеличением продолжительности наводороживания наблюдается уменьшение амплитуд тока на катодных и анодных ветвях хроноамперограмм. Используя результаты теоретического моделирования, описывающие процессы инжекции и экстракции водорода для электродов полубесконечной толщины, по линеаризованным в соответствующих критериальных координатах катодным и анодным спадам тока рассчитаны параметры водородопроницаемости. Константа фазограничного обмена и константа скорости инжекции атомарного водорода имеют максимум для сплава с содержанием палладия 80 ат. %. Константа скорости экстракции водорода изменяется линейно с уменьшением содержания палладия. Найдено, что значения параметра водородопроницаемости для Ag,Pd-сплавов в щелочной среде несколько ниже, чем в кислой.

Контролирующей стадией реакции выделения водорода на Ag,Pd-сплавах ($X_{Pd} \leq 40$ ат. %) в растворе 0.1M KOH является электрохимическая стадия ионизации атомарного водорода, осложненная его диффузией в твердой фазе. Параметры водородопроницаемости в сплавах системы Ag-Pd максимальны при содержании палладия ~80 ат. %, а потому такие сплавы могут быть использованы как эффективные материалы для очистки и хранения водорода.

Ключевые слова: гомогенные сплавы системы Ag-Pd; инжекция и экстракция атомарного водорода; водородопроницаемость; водная щелочная среда.

Для цитирования: Родина Н. Д., Морозова Н. Б., Введенский А. В. Кинетика выделения атомарного водорода и водородопроницаемость сплавов Ag-Pd в щелочной среде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 266–274. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2853>

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



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Несмотря на то, что уже разработаны электрокатализаторы реакции выделения водорода (РВВ), проявляющие превосходную активность в кислой среде, имеется ряд проблем, связанные с их применением. Прежде всего, их эксплуатация ограничивается высокой склонностью к коррозии электродов электролизера и загрязнением полученного газообразного водорода из-за образования кислотных паров. Напротив, производство меньшего количества таких паров в высокотемпературных рабочих условиях, причем при более низком давлении является преимуществом щелочных электролитов. К тому же, для них характерна более высокая стабильность электродов из неблагородных металлов, так как потом не происходит их коррозии [1].

В щелочных электролитах на механизм, а соответственно и скорость РВВ влияют адсорбция воды и ее диссоциация, значение энергии адсорбции/десорбции водорода, а также сродства гидроксильных ионов к поверхности катализатора [2]. Из этого следует, что катализатор, достаточно эффективный для применения в реакции выделения водорода в щелочной среде, должен обладать лучшей способностью к диссоциации адсорбированных на его поверхности молекул воды и связыванию образующихся при этом частиц.

В качестве катализатора, имеющего такие свойства, обычно рассматривается кристаллический палладий. Преимуществом таких мембран является их повышенная способность транспортировать водород через металл вследствие его высокой растворимости в объеме, причем в широком интервале температур [3]. Ограничивающим фактором широкого применения палладиевых мембран является их склонность к водородному охрупчиванию, причем как при воздействии больших концентраций H_2 , так и после многократных циклов поглощения и десорбции водорода.

Процесс охрупчивания проявляется в виде различных микроструктурных изменений, вызванных значительным расширением и сокращением кристаллической решетки металла. В процессе поглощения атомы водорода неупорядоченно занимают октаэдрические междоузлия в кристаллической решетке палладия. Отмечено, что при низких атомных отношениях H/Pd , порядка 0.06 доминирующей является α -фаза $Pd-H$ [4], которая представляет собой идеальный разбавленный твердый раствор водорода в палладии [5]. При увеличении количества по-

лощенного водорода начинает формироваться β -фаза $Pd-H$, которую также называют гидридом палладия. Она сосуществует с α -фазой при низкой температуре и является насыщенным твердым раствором водорода в Pd [5]. Как зародышеобразование гидрида палладия, так и рост β -фазы в α -матрице твердого раствора $Pd-H$ вызывают серьезные деформации в металле, что приводит к искажению решетки и увеличению плотности дислокаций [6].

Чтобы снизить водородное охрупчивание, палладий легируют переходными металлами, такими как Ag , Cu , Fe , Ni , Pt и Y [3]. В частности, сплавы системы $Ag-Pd$ представляют особый интерес. Такие сплавы обладают очень высокой селективностью и достаточной проницаемостью по отношению к водороду при комнатной температуре, что делает их перспективным материалом для изготовления диффузионных мембран [7]. Немаловажно, что серебро и палладий образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения во всем диапазоне концентраций причем без разрыва смешиваемости [8].

В соответствии с данными [9], Ag, Pd -сплавы, содержащие до 60 % Ag , способны эффективно поглощать водород. Водород, абсорбированный такими сплавами, существует в двух основных фазах, а именно α и β , подобно чистому палладию. Согласно данным рентгеноструктурного анализа [10], сплав $Ag_{77}Pd$ имеет наименьшее несоответствие параметров решетки у фаз α и β . Это связано с тем, что кристаллическая решетка палладия уже расширена атомами серебра, а потому в меньшей степени подвергается водородному охрупчиванию, соответственно механическая прочность диффузионных мембран, изготовленных из Ag, Pd -сплавов, значительно повышается [11]. В связи с этим, возникает необходимость более детального изучения механизма проникновения водорода в сплавные электроды. Цель данного исследования – установление кинетики процесса выделения водорода, а также исследование водородопроницаемости на палладии и его гомогенных сплавах с серебром в щелочной водной среде.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования служили компактные электроды системы $Ag-Pd$ с $X_{Pd} = 15, 30, 40, 50, 60$ и 80 ат. % в водном растворе $0.1M KOH$ (х.ч.), приготовленном на бидистилляте. Поверхность электродов предварительно подвергалась зачистке с использованием водной суспензии MgO , полировке на натуральной замше,

обезжириванию этанолом и промывке дистиллированной водой.

Эксперименты проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке. Вспомогательным электродом служил платинированный платиновый электрод, а хлоридсеребряный электрод выступал в качестве электрода сравнения. Перед проведением поляризационных измерений осуществлялось деаэрирование рабочего раствора путем барботажа аргоном (х.ч.) в течение 30 минут. Электрохимические измерения выполнялись с использованием потенциостата IPC-Compass с компьютерным управлением. Все потенциалы, представленные в работе, приведены относительно с.в.э., а токи отнесены к единице истинной поверхности сплавов [12].

С целью удаления следовых количеств оксидов, находящихся на поверхности электродов, перед получением циклических вольтамперограмм исследуемый электрод выдерживали, при потенциале предподготовки $E_p = -0.60$ В, в течение 500 с. Вольтамперные кривые регистрировали в потенциодинамическом режиме (при скорости сканирования потенциала $v = 5$ мВ/с) от значения E_p в катодную область, а затем переключали развертку потенциалов в анодную область. Границами получения i, E -зависимостей являлись предельные токи выделения водорода и кислорода.

При получении вольтамперограмм с разными скоростями сканирования потенциала предварительно осуществлялось наводороживание электродов, при потенциале $E_c = -0.90$ В, в течение $t_c = 3$ с и $t_c = 5$ с. Скорость сканирования потенциала варьировали в диапазоне 0.5–100 мВ/с.

С целью нахождения параметров инъекции и экстракции атомарного водорода использовали метод двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии. В этих экспериментах перед получением каждой хроноамперограммы, рабочий электрод в течение 500 с выдерживали при $E_p = -0.60$ В. С целью стандартизации состояния поверхности кривую катодного спада тока получали при потенциале катодного наводороживания $E_c = -0.90$ В, причем длительность процесса наводороживания t_c изменяли в интервале от 1 до 10 с. Далее потенциал переключали на потенциал анодного пика ионизации водорода E_m^a , значения которого находили по предварительно полученным i, E -зависимостям, и регистрировали спад тока до его выхода на стационарное значение. Затем, не извлекая рабочий электрод из раствора, вновь задавали потенциал предподготовки E_p и

повторяли последовательность вышеописанных действий, но для следующего значения t_c .

3. Результаты и обсуждение

Установление кинетики процесса выделения водорода в 0.1М водном растворе КОН проводили методом циклической вольтамперометрии, данные отражены на рис. 1. На анодной ветви циклических вольтамперограмм, полученных как для Pd, так и Ag,Pd-сплавов с $X_{Pd} \geq 50$ ат. %, наблюдается характерный пик тока, относящийся к ионизации атомарного водорода с поверхности электрода в области потенциалов от -0.30 до 0.20 В. Снижение скорости ионизации атомарного водорода на чистом палладии по сравнению с его сплавами, проявляется в уменьшении амплитуды анодного пика. Последнее может быть связано как с адсорбцией гидроксид-ионов на поверхности электрода, так и образованием поверхностных соединений серебра, блокирующих активные участки поверхности и вызывающих анодную пассивацию [13]. Отметим, что уже при $X_{Pd} = 50$ ат. % пик ионизации водорода выражен значительно слабее и наблюдается искажение его формы, связанное с конкурирующим процессом окисления серебра. Для Ag,Pd-сплавов с низким содержанием палладия ($X_{Pd} \leq 30$ ат. %) пик ионизации водорода не фиксируется.

По мере смещения потенциала в область более положительных значений, на Pd и сплаве Ag80Pd слабо проявляется область образования оксида палладия, наблюдаемая в диапазоне от 0.20 до 0.80 В. Для сплавов с $X_{Pd} \leq 50$ ат. % данная область практически исчезает, поскольку окисление серебра начинает подавлять этот процесс. По мере сдвига потенциала в катодном направлении как на чистом палладии, так и его сплавах наблюдается катодный пик восстановления PdO. Данный пик на Pd зафиксирован при $E = -0.22$ В, но с уменьшением содержания палладия он смещается в сторону более положительных потенциалов вплоть до -0.07 В. Согласно данным [14] процесс образования оксида палладия, при pH ~ 13, описывается уравнением:



при этом значение равновесного потенциала электрода составляет 0.13 В.

Для электродов с $X_{Pd} \leq 40$ ат. % появляются два размытых анодных пика, расположенных в диапазоне потенциалов от 0.43 до 0.74 В и от 0.89 до 0.91 В, соответствующих окислению металлического серебра до Ag_2O и его последующему доокислению до AgO .

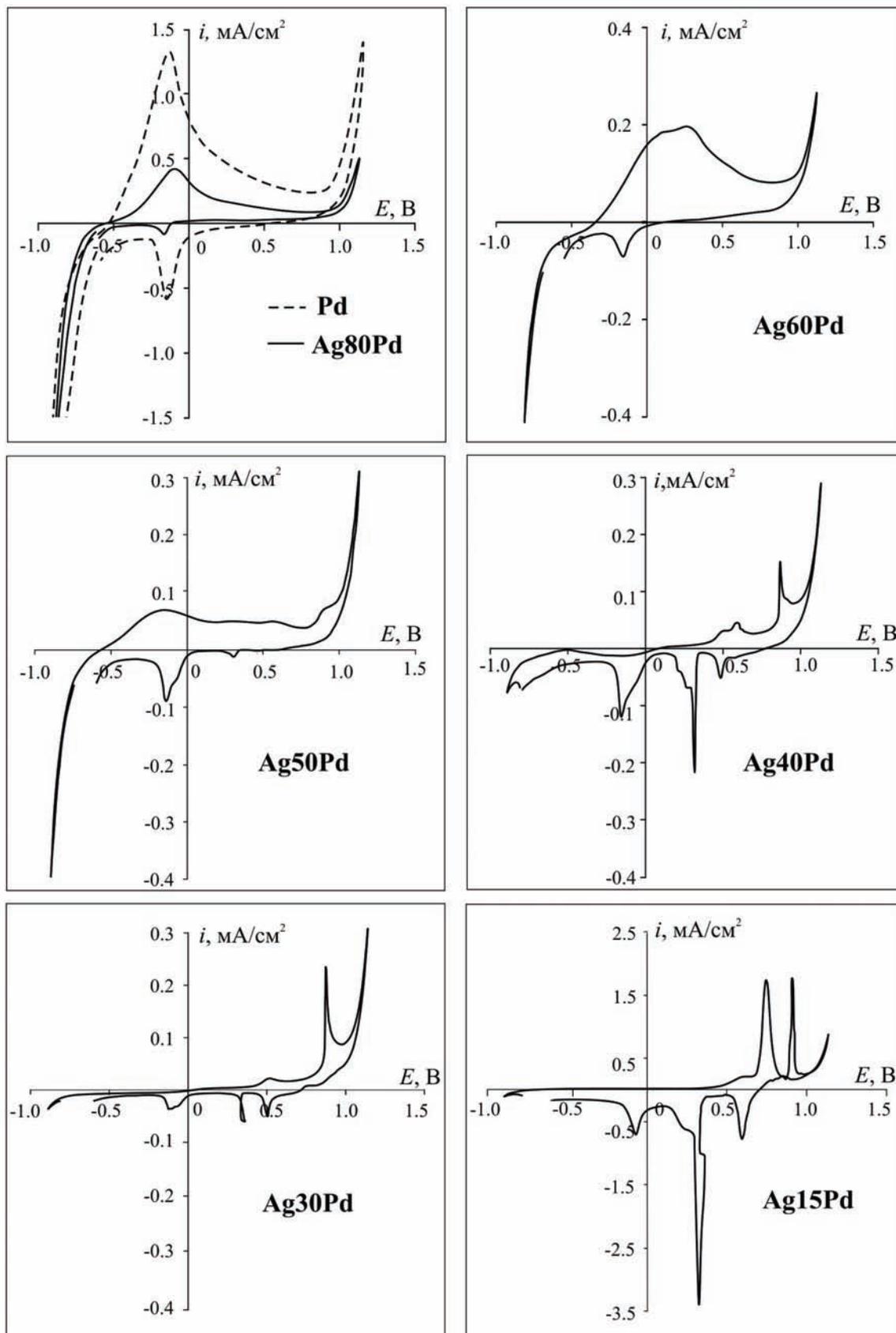
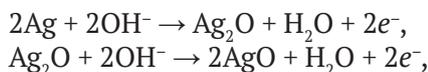


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные со скоростью сканирования потенциала 5 мВ/с на Pd и Ag,Pd-сплавах в 0.1М KOH

Амплитуды обоих этих пиков возрастают с увеличением содержания серебра в сплаве. Равновесные потенциалы E_{eq} образования Ag_2O и AgO на серебре в исследуемом растворе, согласно анодным полуреакциям:



составляют 0.40 и 0.67 В (с.в.э.) [14]. Исходя из представленных данных, E_{eq} для процессов окисления серебра несколько облагорожены, по сравнению с расчетными. В 0.1М КОН они составляют 0.55 и 0.90 В, что установлено ранее и в [15]. Кроме того, для сплавов Ag40Pd и Ag15Pd выявлен характерный предпик при 0.52 и 0.61 В соответственно, который предположительно связан с адсорбцией и последующим окислением AgOH [15]. На катодной ветви вольтамперограмм зафиксированы пики, отвечающие восстановлению AgO (~ 0.50 В) и Ag_2O (~ 0.32 В). Потенциалы катодных и анодных пиков, найденные для сплава Ag15Pd, практически полностью соотносятся с потенциалами аналогичных пиков для чистого серебра [13]. На вольтамперограмме сплава Ag30Pd при потенциале 0.30 В возникает гистерезис, который может свидетельствовать о недоокислении поверхности электрода.

С целью установления кинетики процесса выделения водорода, на Ag,Pd-сплавах получены серии вольтамперограмм, характеризующихся разной скоростью сканирования потенци-

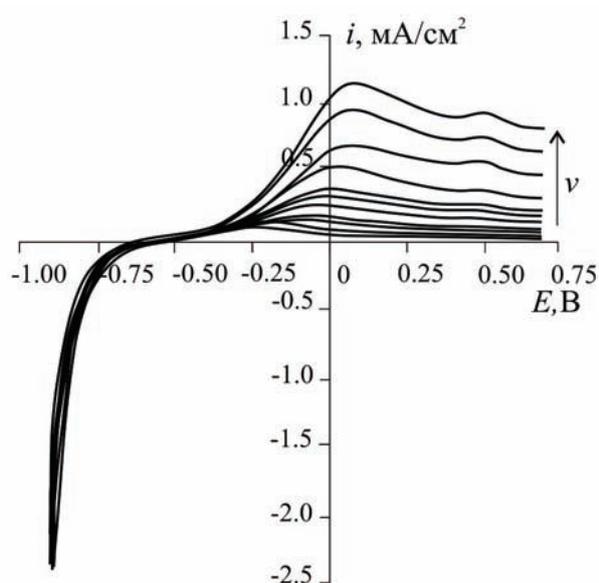


Рис. 2. Зависимости плотности тока ионизации водорода от скорости сканирования потенциала на Pd и Ag,Pd-сплавах в 0.1М КОН, полученные при $t_c = 3$ с

ала, при длительности наводороживания $t_c = 3$ с (рис. 2). Полученные данные показывают, что на всех исследуемых образцах, по мере увеличения скорости сканирования потенциала, происходит рост пика ионизации, а также его смещение в область более положительных значений. Кроме того, наблюдается расщепление основного анодного пика на несколько более мелких, что может говорить об адсорбционном накоплении различных форм кислородосодержащих частиц [16, 17]. Последующая обработка опытных данных проводилась по первому анодному пику, который по потенциалам соответствует процессу ионизации атомарного водорода.

Характерные параметры экспериментальных i, E -кривые перестроены в тех или иных критериальных координатах. Так, полученные зависимости $i_m^a - v^{1/2}$ (рис. 3а) хорошо линеаризуются и экстраполируются в начало координат, а это указывает, что процесс ионизации водорода осложнен твердофазной диффузией. Наклон данных графиков $di / dv^{1/2}$ для сплавов Ag60Pd и Ag50Pd выше, чем у сплава Ag80Pd, скорее всего, обусловлен окислением серебра.

Зависимости потенциала пика ионизации E_m^a от $\lg v$ (рис. 3б) также являются линейными, причем для всех исследуемых систем, что свидетельствует о необратимости электрохимической стадии ионизации атомарного водорода. Значения наклонов $di / d \lg v$, полученные для палладия и Ag,Pd-сплава с содержанием палладия 80 ат. %, близки и составляют 0.049 и 0.042 В соответственно, что отвечает одноэлектронному процессу переноса заряда, однако величины $dE / d \lg v$ для сплавов с $X_{\text{Pd}} \leq 60$ % изменяются в диапазоне от 0.091 до 0.122 В. Не исключено, что в данном случае кинетика процесса переноса заряда осложнена образованием окисленных форм серебра. Аналогичные закономерности наблюдаются и для времени наводороживания $t_c = 5$ с.

Привлекая результаты, полученные ранее на Ag,Pd-электродах в кислой среде [18], можно заключить, что при смене природы и среды электролита механизм процесса внедрения и ионизации атомарного водорода в целом сохраняется. Осложнения, наблюдаемые в щелочной среде, связаны с оксидообразованием серебра при его растворении из сплавов. Кроме того, в отличие от кислой среды образование атомарного водорода в щелочной среде происходит из молекул H_2O . Следовательно, общую схему процессов внедрения и ионизации атомарного водорода на металле для щелочной среды можно представить следующим образом (рис. 4).

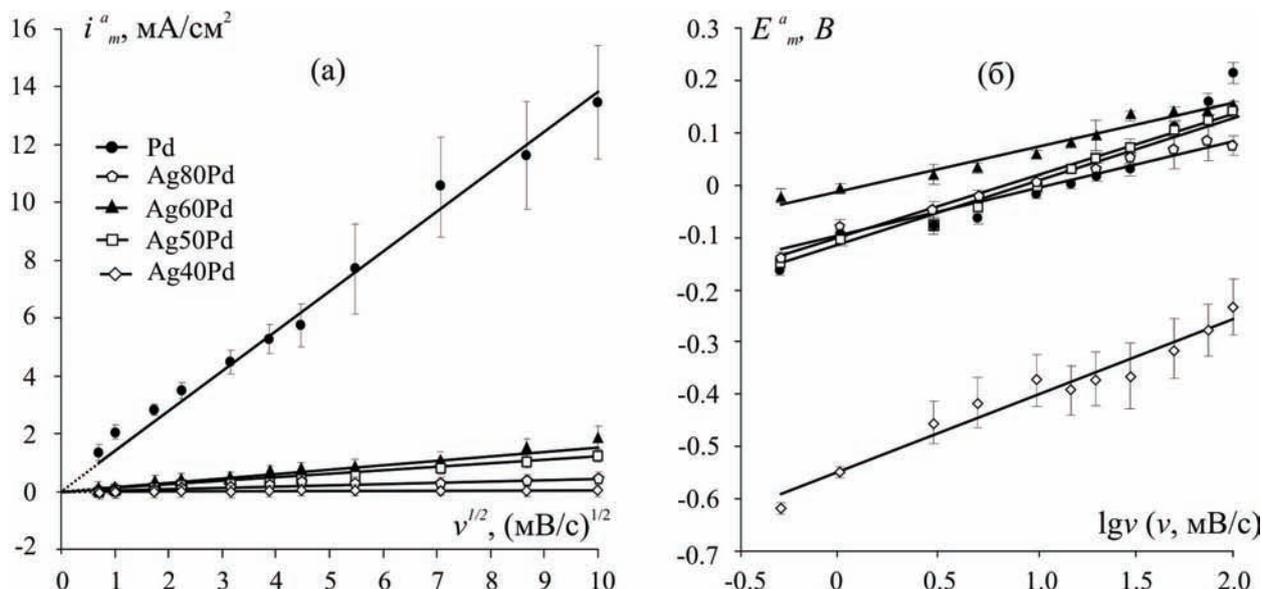


Рис. 3. Значения тока (i_m^a) и потенциала (E_m^a) анодного пика на вольтамперограммах Pd и сплавов системы Ag–Pd в 0.1M KOH, полученные при разных скоростях сканирования потенциала; (значение $t_c = 3$ с)

Изучение процессов внедрения и экстракции атомарного водорода, а также расчет параметров водородопроницаемости осуществлялось путем обработки двухступенчатых катодно-анодных хроноамперограмм, полученных на палладию и его сплавах. Так, с увеличением времени наводороживания на i, t -зависимостях (рис. 5) наблюдается закономерное уменьшение амплитуд катодных и анодных ветвей хроноамперограмм. Возможно, указанное явление возникает в результате адсорбции кислородосодержащих частиц, прежде всего OH, затрудняющих ионизацию атомарного водорода с поверхности. Действительно, в ходе получения серии хроноамперограмм с разным временем наводороживания промежуточная зачистка поверхности электродов не проводилась, что скорее всего приводило к накоплению адсорбированных частиц и, как следствие, к торможению процессов ионизации и внедрения водорода.

Для проверки данного предположения двухступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы получали только для $t_c = 10$ с. Амплитуды катодного и анодного тока оказались значительно выше, чем при последовательной регистрации (рис. 5б). С увеличением содержания серебра в сплаве происходит закономерное снижение скорости ионизации атомарного водорода, как в катодной, так и в анодной областях, что закономерно и согласуется с вольтамперными зависимостями.

Катодные хроноамперограммы, полученные для времени наводороживания $t_c = 10$ с, спрям-

ляли в координатах $i_c - t_c^{-1/2}$ и $i_c - t_c^{1/2}$. Для всех исследуемых систем данные зависимости имеют линейный вид, но не экстраполируются в начало координат. Это свидетельствует о том, что регистрируемый катодный ток складывается, как минимум, из двух составляющих: тока разряда воды и предельного тока диффузии атомов H вглубь металлической фазы.

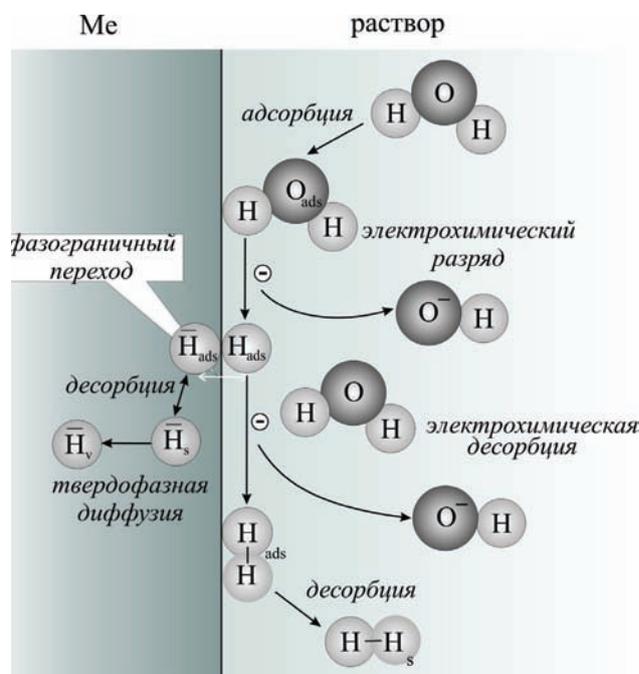


Рис. 4. Схема выделения водорода в щелочной среде

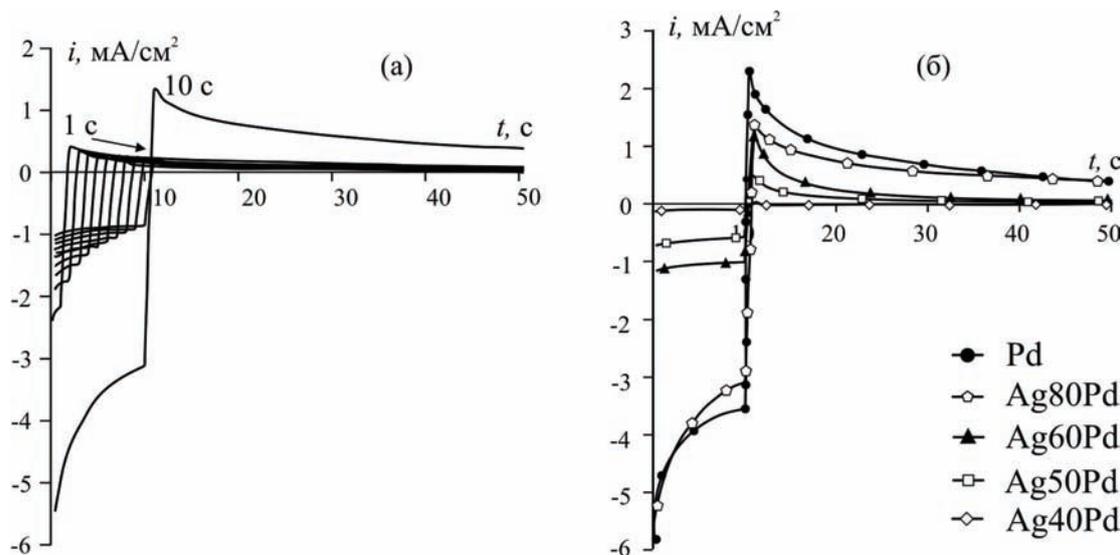


Рис. 5. Двухступенчатые хроноамперограммы, полученные в растворе 0.1 М КОН на сплаве Ag80Pd, при $t_c = 1-10$ с (а), а также для Pd и Ag,Pd-сплавов при продолжительности наводороживания $t_c = 10$ с (б)

Используя теоретическую модель для электродов полубесконечной толщины, изложенную в [19], проводили математическую обработку катодных хроноамперограмм для получения кинетических и диффузионных параметров процесса инъекции атомарного водорода. Математическое моделирование позволяет рассчитать следующие параметры: $i_c(0)$ и i_c^∞ – начальный и стационарный катодные токи соответственно, константы скоростей k и \bar{k} реакций внедрения и ионизации, а также константу равновесия данного процесса $K = \bar{k}/k$. Параметр, характеризу-

ющий твердофазную диффузию – коэффициент водородопроницаемости $K_D = D^{1/2} \Delta c_{\bar{H}}$, является комплексной характеристикой; отдельно найти коэффициент диффузии D и величину изменения концентрации $\Delta c_{\bar{H}}$ атомарного водорода в сплаве не представляется возможным. Параметры водородопроницаемости для Pd и Ag–Pd сплавов, рассчитанные по катодным спадам тока, представлены в табл. 1.

Отметим, что все экспериментально найденные параметры, за исключением коэффициента водородопроницаемости K_D , монотонно снижаются с увеличением содержания серебра в сплаве, но коэффициент водородопроницаемости достигает максимального значения на сплаве Ag80Pd. Данное явление можно связать с максимальной водородной проницаемостью и растворимостью водорода в кристаллической решетке сплава Ag77Pd, установленной в [10].

Сравнивая результаты, полученные для Ag,Pd-сплавов в кислой [18] и щелочной средах, можно сделать вывод, что водородная проницаемость таких сплавов в щелочной среде несколько ниже, чем в кислой. Характер изменения коэффициента водородопроницаемости K_D в зависимости от содержания палладия, полученный в разных средах одинаков, а именно имеет максимум для $X_{Pd} = 80$ ат. % (рис. 6). Коэффициент водородопроницаемости для Pd и сплавов Ag–Pd с $X_{Pd} \geq 50$ ат. % при переходе из кислой среды в щелочную снижается в 1.5–4.5 раза, в то время как для сплава Ag40Pd величина снижения более значительна.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что при переходе от кислой сре-

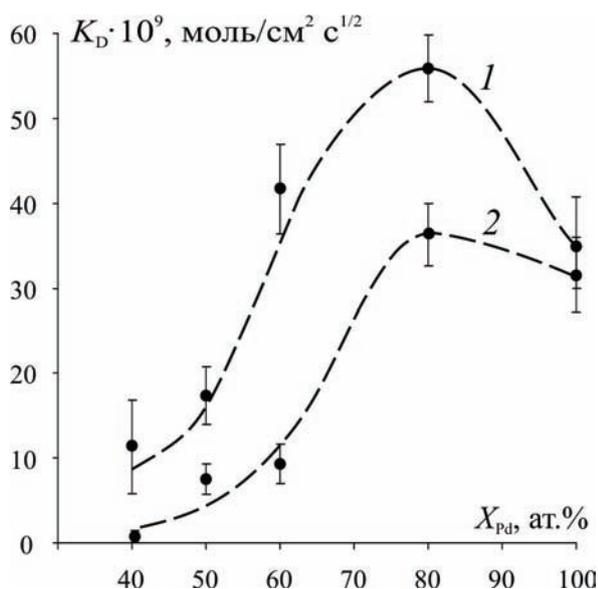


Рис. 6. Зависимость коэффициента водородопроницаемости от состава сплава в 0.1M H₂SO₄ (1) и 0.1M КОН (2)

Таблица 1. Характеристики процесса инъекции H в палладий, а также в сплавы Ag-Pd, полученные в 0.1M KOH

X_{Pd} , ат. %	i_c^∞ , мА/см ²	$i_c(0)$, мА/см ²	$K_D \cdot 10^9$, моль/см ² с ^{1/2}	$\bar{k} \cdot 10^8$, моль/см ² с	$\bar{k} \cdot 10^4$, см/с	$K \cdot 10^5$, моль/см ³
100	2.39±0.32	4.95±1.21	32.17±10.05	3.84±1.21	3.82±0.05	11.87±4.64
80	1.91±0.15	3.65±0.12	36.19±3.67	2.99±0.47	2.65±0.30	10.40±1.41
60	1.17±0.35	1.36±0.31	9.31±2.40	0.76±0.22	0.93±0.06	2.51±0.65
50	0.63±0.10	0.96±0.14	7.54±1.77	0.58±0.12	0.26±0.03	2.23±0.32
40	0.07±0.01	0.13±0.02	0.75±0.10	0.07±0.03	0.14±0.01	0.19±0.05

ды к щелочной происходит подавление водородопроницаемости на всех изучаемых сплавах системы Ag-Pd.

Аналогичным образом, с привлечением теоретического моделирования [19], обрабатывались анодные спады тока. Коэффициенты водородопроницаемости, рассчитанные по наклону линейных участков как анодных хроноамперограмм – $K_D(i_a)$, так и хронокулонограмм – $K_D(q_a)$, также максимальны для сплава Ag80Pd (табл. 2). Отметим, что значения коэффициентов водородопроницаемости, рассчитанные по анодным спадам тока, примерно на порядок превышают аналогичные значения, полученные по катодным спадам; данное различие может быть связано с эффектом дилатации кристаллической решетки сплавов [18].

Таким образом, можно заключить, что зависимость практически всех параметров водородопроницаемости от состава Ag,Pd-сплава проходит через экстремум, наблюдаемый для сплава Ag80Pd. Данное явление позволяет сделать вывод, что содержание палладия в сплаве в количестве 80 ат. % является оптимальным с точки зрения водородопроницаемости, а значит такой сплав может быть успешно использован для очистки и хранения водорода.

4. Выводы

1. Исследовано поведение сплавов системы Ag-Pd в ходе реакции выделения водорода в щелочной среде. В результате добавления небольших (до 20 ат. %) количеств серебра в кристаллическую решетку палладия наблюдается рост скорости ионизации атомарного водорода. При $X_{Ag} > 20$ ат. % происходит подавление этого процесса вследствие оксидообразования серебра.

2. Механизм выделения водорода при переходе от Pd к его сплавам с содержанием Ag до 60 ат. % остается неизменным. Контролирующей стадией процесса выделения водорода на Ag,Pd-сплавах в растворе 0.1M KOH является электрохимическая стадия ионизации атомарного водорода, которая осложнена диффузией в твердой фазе.

3. Зависимость пика ионизации E_m^a от скорости сканирования потенциала указывает на необратимый характер электрохимической стадии. В случае сплавов с $X_{Pd} \leq 60$ ат. % кинетика переноса заряда осложнена окислением серебра.

4. Параметры водородопроницаемости максимальны при содержании палладия в сплаве ~80 ат. %. Такие сплавы могут быть успешно использованы как эффективные материалы для очистки и хранения водорода.

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. Mahmood N., Yao Y., Zhang J.-W., Pan L., Zhang X., Zou, J.-J. Electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline electrolytes: mechanisms, challenges, and prospective solutions. *Adv. Sci.* 2017;5(2): 1700464. DOI: <https://doi.org/10.1002/adv.201700464>
2. Zhang W., Lai W., Cao R. Energy-related small molecule activation reactions: oxygen reduction and hydrogen and oxygen evolution reactions catalyzed by porphyrin- and corrole-Based Systems. *Chem. Rev.* 2016;117(4): 3717–3797. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00299>

Таблица 2. Значения K_D для Pd и его сплавов, полученные по анодным спадам тока в 0.1M KOH

X_{Pd} , ат. %	100	80	60	50	40
$K_D(i_a) \cdot 10^8$, моль/см ² с ^{1/2}	28.03±2.40	35.35±3.29	6.50±1.09	6.13±0.99	0.23±0.04
$K_D(q_a) \cdot 10^{10}$, моль/см ² с ^{1/2}	15.21±2.23	19.05±1.62	4.61±1.02	3.02±0.39	0.12±0.04

3. Yun S., Ted Oyama S. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *J. Membr. Sci.* 2011;375(1–2): 28–45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.057>
4. Бугаев А. Л., Гуда А. А., Дмитриев В. П., Ломащенко К. А., Панкин И. А., Смоленцев Н. Ю., Солдатов М. А., Солдатов А. В. Динамика наноразмерной атомной и электронной структуры материалов водородной энергетики при реалистичных технологических условиях. *Инженерный вестник Дона.* 2012;4-1(22): 89–90. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18640138&>
5. Гольцова М. В., Жиров Г. И. Гидридные превращения в системе Pd–H. Структура и свойства палладия и его гидрида. «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами "IHISM'15 Junior»: Сборник докладов X Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова, 28 июня – 4 июля 2015, Москва. М.: Издательство НИЦ «Курчатовский институт»; 2015. с. 171–189. Режим доступа: <http://book.sarov.ru/wp-content/uploads/2017/12/IHISM-15.pdf>
6. Knapton A. G. Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes. *Platinum Met. Rev.* 1977;21(2): 44–50. Режим доступа: <https://www.technology.matthey.com/article/21/2/44-50>
7. Sharma B., Kim J.-S. Pd/Ag alloy as an application for hydrogen sensing. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2017;42(40): 25446–25452. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.142>
8. Ghosh G., Kantner C., Olson G. B. Thermodynamic modeling of the Pd–X (X=Ag, Co, Fe, Ni) systems. *J. Phase Equilib.* 1999;20(3): 295–308. DOI: <https://doi.org/10.1361/105497199770335811>
9. Lukaszewski M., Klimek K., Czerwinski A. Microscopic, spectroscopic and electrochemical characterization of the surface of Pd–Ag alloys. *J. Electroanal. Chem.* 2009;637(1–2): 13–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.09.024>
10. Wise M. L. H., Farr J. P. G., Harris I. R. X-ray studies of the б/в miscibility gaps of some palladium solid solution-hydrogen systems. *J. Less Common Met.* 1975;41(1): 115–127. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90099-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90099-5)
11. Amandusson H., Ekedahl L.-G., Dannetun H. Hydrogen permeation through surface modified Pd and PdAg membranes. *J. Membr. Sci.* 2001;193(1): 35–47. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00414-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00414-8)
12. Щерблякина Г. Е., Бобринская Е. В., Введенский А. В. Определение истинной поверхности металлов и сплавов комбинированным электрохимическим. *Защита металлов.* 1998;34(1): 11–14. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23725216>
13. Лесных Н. Н., Тутукина Н. М., Маршаков И. К. Влияние сульфат- и нитрат-ионов на пассивацию и активацию серебра в щелочном растворе. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2008;44(5): 472–477. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11154994>
14. Никольский Б. П., Рабинович В. А. *Справочник химика. Т. 3.* М.: Химия; 1965. 1008 с.
15. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Ганжа С. В., Введенский А. В. Влияние ориентации кристаллической грани серебра и его легирования золотом на свойства тонких анодных пленок оксида Ag(I). Часть I. Фототок. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2009;45(5): 451–460. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12901352>
16. Adzic R. R., Hsiao M. W., Yeager E. B. Electrochemical oxidation of glucose on single-crystal gold surfaces. *J. Electroanal. Chem.* 1989;260(2): 475–485. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)87164-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)87164-5)
17. Strobac S., Adzic R. R. The influence of OH-chemisorption on the catalytic properties on gold single crystal surfaces for oxidigen. *J. Electroanal. Chem.* 1996;403(1–2): 169–181. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04389-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04389-6)
18. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Катодная инжекция, анодная экстракция и диффузия водорода в металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах. II. Экспериментальные данные. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2014;16(2): 178–188. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/823>
19. 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. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044185614060138>

Информация об авторах

Родина Наталья Дмитриевна, студентка 5 курса химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: mnb@chem.vsu.ru.

Морозова Наталья Борисовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: mnb@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4011-6510>.

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор, кафедра физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.