

КАТОДНАЯ ИНЖЕКЦИЯ, АНОДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ Cu, Pd- и Ag, Pd-СПЛАВАХ. I. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

©2014 Н. Б. Морозова, А. В. Введенский, И. П. Береди́на

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

Поступила в редакцию 26.02.2014 г.

Аннотация. Представлены теоретические основы метода получения кинетических характеристик стадий инжекции, экстракции и диффузии атомарного водорода в компактных гомогенных бинарных сплавах палладия. Моделирование процесса наводороживания осуществлено в условиях потенциостатического контроля с учетом степени заполнения поверхности атомарным водородом.

Ключевые слова: ступенчатая хроноамперометрия, катодная инжекция, анодная экстракция, массоперенос, атомарный водород, сплавы палладия.

ВВЕДЕНИЕ

Гомогенные палладийсодержащие сплавы используются как электродные материалы в электрокатализе органических соединений [1—5], электровосстановлении водорода [6—8] и в других областях, в частности, в водородной энергетике. Последнее требует сверхчистой, до уровня ~99.9999%, очистки водорода от примесей [9—11], что достигается использованием высокоселективных, по отношению к атомарному водороду, металлических мембран. В этом плане особо перспективны тонкослойные мембраны, изготовленные различными способами, из сплавов системы Cu-Pd. При определенных условиях обработки в сплавах, содержащих 30—53 ат.% меди, происходит трансформация ГЦК решетки неупорядоченного твердого раствора (α -фаза) в ОЦК решетку типа CsCl (β -фаза), обладающую аномально высокой водородной проницаемостью [12]. Интересны и пленочные Ag, Pd-сплавы, со схожими структурно-химическими характеристиками и способностью к $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращению в твердом состоянии при соответствующих условиях, хотя максимум водородной проницаемости в них достигается при более высоком, около 75 ат.% содержании палладия [13].

Роль химического состава в кинетике процесса наводороживания сплавов Cu-Pd и Ag-Pd удобнее изучать не на пленочных, а на компактных образцах, режим термообработки которых изначально

обеспечивает сохранение структуры твердого α -раствора во всем интервале концентраций.

Среди экспериментальных методов изучения водородопроницаемости металлических систем важное место занимают нестационарные электрохимические, прежде всего варианты потенциостатической хроноамперометрии, обладающей высокой чувствительностью, простотой аппаратной реализации и хорошо разработанной теоретической базой. Особенностью хроноамперометрического метода изучения наводороживания является сочетание, причем в одном эксперименте, стадий электрохимической генерации H и его инжекции в металл, а также легко реализуемая при смене катодной поляризации на анодную возможность изучения кинетики обратного процесса экстракции атомарного водорода.

Двухимпульсные методы катодно-анодной хроноамперо-, а также хронокулонометрии обычно ориентированы на получение собственно диффузионных характеристик по атомарному водороду с учетом (или без учета) структурных ловушечных эффектов [14—18]. Меньше внимания уделено установлению кинетических параметров самой обратимой фазограничной реакции инжекции/эмиссии водорода [19], которая зачастую, причем без особых оснований, рассматривается как квазиравновесная.

Механизм и кинетические особенности собственно катодной реакции выделения водорода

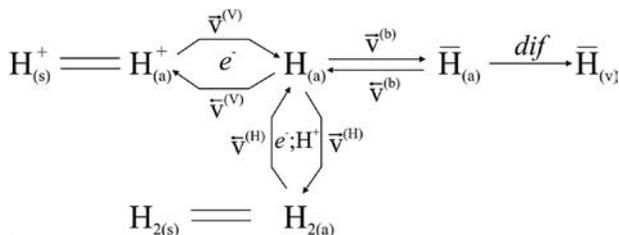
(РВВ) при изучении наводороживания металла также, как правило, не детализируют; то же относится к реакции ионизации атомарного водорода. Тем не менее, на этапе построения достаточно общей теоретической модели ступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии такие данные уже востребованы, применительно к палладию и его сплавам с медью и серебром они представлены в [20—22].

Задача данной работы: определение характера концентрационной зависимости констант скоростей процессов катодной инъекции и анодной экстракции атомарного водорода, а также характеристик его твердофазной диффузии в компактных металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах с $X_{Pd} \geq 30$ ат. %, сочетанием методов вольтамперометрии и ступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии с привлечением полученных ранее данных о заполнении поверхности электродов атомарным водородом.

Первая часть посвящается моделированию процесса наводороживания гомогенных бинарных сплавов в условиях потенциостатического контроля, а вторая — его экспериментальному изучению.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, АНАЛИЗ РЕШЕНИЯ

Примем, следуя [20—22], что на меди, серебре и палладию, а также бинарных сплавах систем Cu-Pd и Ag-Pd в кислой водной среде РВВ протекает по маршруту Фольмера-Гейровского, а диффузионные затруднения по доставке H_3O^+ (далее H^+) к поверхности электрода, как и отвод H_2 в объем раствора отсутствуют. Полагали, что генерируемый в стадии Фольмера атомарный водород адсорбируется как в надповерхностной, так и подповерхностной формах [23, 24], обозначаемый далее как H_a и \bar{H}_a . Возможность реализации параллельного процесса $H^+ \rightarrow \bar{H}$ [25] не рассматривали, специфику зарядового состояния абсорбированного водорода \bar{H} при феноменологичном описании диффузионного процесса не учитывали. Пренебрегая также, в первом приближении, необратимой сорбцией \bar{H} в ловушках различного типа, представим РВВ следующей схемой:



Нижние индексы — (v), (s) и (a) отражают состояние соответствующей частицы в объеме фазы, приповерхностном слое и непосредственно на поверхности, тогда как верхние характеризуют скорости стадий Фольмера (V), Гейровского (H) и фазограничной реакции (b). Адсорбционно-десорбционные стадии с участием H^+ и H_2 полагали квазиравновесными.

Исходная система уравнений материального баланса такова:

$$\frac{d\Gamma_{H^+}}{dt} = v^{(V)}(t; \eta) + v^{(H)}(t; \eta), \quad (1)$$

$$\frac{d\Gamma_H}{dt} = -v^{(V)}(t; \eta) + v^{(H)}(t; \eta) - v^{(b)}(t; \eta), \quad (2)$$

$$\frac{d\Gamma_{\bar{H}}}{dt} = v^{(b)}(t; \eta) - j_{\bar{H}}(x; t)|_{x=0}, \quad (3)$$

$$\frac{d\Gamma_{H_2}}{dt} = -2v^{(H)}(t; \eta). \quad (4)$$

Здесь Γ_{H^+} , Γ_H и Γ_{H_2} — избытки соответствующих адсорбатов на границе раздела фаз со стороны раствора, а $\Gamma_{\bar{H}}$ — то же, но со стороны металла; $j_{\bar{H}} = D \partial c_{\bar{H}}(x; t) / \partial x$ — плотность диффузионного потока, D — коэффициент диффузии \bar{H} . Поскольку в условиях РВВ межфазная граница является открытой физико-химической системой, то $d/dt [\sum \Gamma_i] = -j_{\bar{H}}$. При записи (1) — (4) учтено, что $v^{(b)} = \bar{v}^{(b)} - \bar{v}^{(b)}$, $v^{(V)} = \bar{v}^{(V)} - \bar{v}^{(V)}$ и $v^{(H)} = \bar{v}^{(H)} - \bar{v}^{(H)}$, ибо лишь в этом случае при катодном перенапряжении $\eta < 0$ значения $v^{(V)}$ и $v^{(H)}$, в соответствии с рекомендациями IUPAC, также отрицательны.

Влияние η на парциальные скорости обеих электрохимических стадий реализуется не только через их формальные константы скоростей, но и степень заполнения поверхности $\Theta_H(t; \eta)$ атомарным водородом; применительно к $\bar{v}^{(b)}$ данный фактор является определяющим.

Введем плотность фарадеевского катодного тока РВВ соотношением $i_F(t; \eta_c) = F d\Gamma_{H^+}/dt$. Примем, что практически сразу после начала катодной поляризации поверхностные концентрации H и \bar{H} стабилизируются¹, вследствие чего зависимость Θ_H (а значит и $v^{(V)}$, $v^{(H)}$, $v^{(b)}$) от времени, обусловленная кинетикой адсорбционно/десорбционной стадии, исчезает. Тем не менее, экспериментально измеряемый катодный ток i_c , в данном случае совпадающий с фарадеевским, меняется во времени,

¹ Условия применимости этого допущения обсуждаются далее.

отражая особенности диффузионной кинетики сорбционного накопления водорода в металле:

$$i_c(t; \eta_c) = F [2v^{(H)}(\eta_c) - j_{\bar{H}}(x;t)|_{x=0}]. \quad (5)$$

Схожий вид выражение для катодного тока РВВ имеет и в случае реализации маршрута Фольмера-Тафеля, однако теперь первое слагаемое следует заменить на $2Fv^{(T)}$, где $v^{(T)}$ — скорость стадии рекомбинации.

Детальный механизм РВВ аргіогі зачастую не известен, а на разных участках твердого электрода, кроме того, могут быть одновременно реализованы оба основных маршрута. Поэтому удобнее оперировать с катодной хроноамперограммой в форме:

$$i_c(t; \eta_c) = i_c^\infty(\eta_c) - F j_{\bar{H}}(x;t)|_{x=0}, \quad (6)$$

учитывая, что при $t \rightarrow \infty$ диффузионный поток $j_{\bar{H}}(x;t)|_{x=0} \rightarrow 0$.

Аналогичный вид имеет хроноамперограмма при анодной экстракции водорода из металла:

$$i_a(t; \eta_a) = i_a^\infty(\eta_a) + F j_{\bar{H}}(x;t)|_{x=0}. \quad (7)$$

Следует лишь учитывать, что при $\eta_a > 0$ значение $i_a^\infty(\eta_a)$ определяется не только кинетикой стадии $H \rightarrow H^+$, но и побочными процессами активного растворения металла и (или) оксидообразования, если они термодинамически не запрещены.

Катодная инжекция атомарного водорода. Исходным при поиске концентрационного поля в ходе потенциостатической инжекции H в полубесконечный металлический образец ($0 \leq x \leq \infty$) является уравнение:

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial x^2} \quad (0 \leq t \leq t_c) \quad (8)$$

с начальным условием:

$$c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{t=0} = c_{\bar{H}}(0). \quad (9)$$

Величина $c_{\bar{H}}(0)$ определяется режимом подготовки образца: термической дегазацией или длительной анодной предполяризацией можно добиться, чтобы $c_{\bar{H}}(0) \rightarrow 0$. Поскольку в данной работе такая подготовка не проводится, то в качестве $c_{\bar{H}}(0)$ далее использовано значение $c_{\bar{H}}^c$, представляющее равновесную концентрацию атомарного водорода в металле или сплаве.

В массивном образце, линейный размер которого $L \gg (2Dt)^{1/2}$, первое граничное условие принимает вид:

$$c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{x \rightarrow \infty} = c_{\bar{H}}^c. \quad (10)$$

Кинетика брутто-процесса сорбции водорода, сочетающего стадии фазограничного проникновения и диффузионного перераспределения по металлу, изначально не известна. Поэтому в качестве второго, более общего граничного условия диффузионной задачи при $x = 0$ используем уравнение (3). Представим его, с учетом стационарного приближения по $\Gamma_{\bar{H}}$, в виде:

$$\bar{k}^{(b)} \Gamma_H(\eta_c) - \bar{k}^{(b)} \Gamma_{\bar{H}} = j_{\bar{H}}(x;t)|_{x=0}, \quad (11)$$

при этом размерность истинных констант скоростей $\bar{k}^{(b)}$ и $\bar{k}^{(b)} - c^{-1}$. Однако $\Gamma_H(\eta_c) = \Gamma \Theta_H(\eta_c)$, где Γ — плотность адсорбционных центров, а для стадии твердофазной адсорбции $\bar{H}_{(s)} = \bar{H}_{(a)}$ с константой равновесия γ ($[\gamma] = \text{см}$), не отраженной на схеме РВВ, значение $\Gamma_{\bar{H}} = \gamma c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{x=0}$. В итоге (11) принимает более употребимую форму [19]:

$$\begin{aligned} \bar{k} \Theta_H(\eta_c) - \bar{k} c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{x=0} = \\ = D \frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=0}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\bar{k} = \bar{k}^{(b)} \Gamma$, а $\bar{k} = \gamma \bar{k}^{(b)}$; размерности этих эффективных констант скоростей — моль/см²·с и см/с соответственно.

Экспериментально могут быть определены лишь \bar{k} и \bar{k} , а значит найдено значение эффективной константы равновесия брутто-процесса сорбции $K = \bar{k} / \bar{k}$ ($[K] = \text{моль/см}^3$). Для оценки же истинной безразмерной константы равновесия $K^{(b)} = \bar{k}^{(b)} / \bar{k}^{(b)} = \gamma K / \Gamma$ фазограничной реакции $H_{(a)} \rightleftharpoons \bar{H}_{(a)}$, отражающей баланс двух основных форм адсорбированного, необходимо не только знать Γ , но и найти γ , что крайне сложно.

Решение (8) с учетом (9), (10) и (12), полученное методом преобразований Лапласа, имеет вид²:

$$\begin{aligned} c_{\bar{H}}^c(x;t) = c_{\bar{H}}^c + \\ + \left[K \Theta_H(\eta_c) - c_{\bar{H}}^c \right] \left[\text{erfc} \frac{x}{2D^{1/2}t^{1/2}} - \right. \\ \left. - e^{-\frac{\bar{k}_x}{D}} e^{-\frac{\bar{k}^2 t}{D}} \cdot \text{erfc} \left(\frac{\bar{k} t^{1/2}}{D^{1/2}} + \frac{x}{2D^{1/2}t^{1/2}} \right) \right], \end{aligned} \quad (13)$$

причем η_c параметрически определяет вид концентрационного поля \bar{H} . Если $\eta_c \neq 0$ и $t \rightarrow \infty$, то $c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{x=0}$ переходит в $c_{\bar{H}}^c(\eta_c) = K \Theta_H(\eta_c)$, пред-

² Применительно к случаю, когда $\Theta_H(\eta_c) = 0$, решение приведено и в [26].

ставляя стационарную приповерхностную концентрацию атомарного водорода в металле; при $\eta = 0$ в любой точке образца $c_{\bar{H}}^e = K \Theta_{\bar{H}}^e$.

Используя (6) и привлекая (13), получим итоговое выражение, описывающее спад катодного тока при потенциостатической поляризации электрода:

$$i_c(t) = i_c^\infty + F\bar{k} \left(c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e \right) \times \exp\left(-\frac{\bar{k}t}{D}\right) \operatorname{erfc} \frac{\bar{k}t^{1/2}}{D^{1/2}}. \quad (14)$$

Твердофазно-диффузионная кинетика инъекции \bar{H} . При этом $(\bar{k}t^{1/2}/D^{1/2}) \gg 1$ и выражение (14) принимает вид:

$$i_c(t) = i_c^\infty + \frac{FK_D}{\pi^{1/2}t^{1/2}}. \quad (15)$$

Комплексный параметр водородной проницаемости K_D (моль/см²с^{1/2}), в общем случае, зависит не только от перенапряжения РВВ и диффузионной подвижности \bar{H} , но и его приповерхностной концентрации в металле, задаваемой условиями адсорбционного накопления атомарного водорода и фазограничным равновесием между H и \bar{H} :

$$K_D(\eta_c) = D^{1/2} \left[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e \right] = D^{1/2} K \left[\Theta_{\bar{H}}(\eta_c) - \Theta_{\bar{H}}^e \right]. \quad (16)$$

Вне зависимости от реализации маршрута РВВ — Гейровского или Тафеля [20, 22]:

$$\Theta_{\bar{H}}(\eta_c) - \Theta_{\bar{H}}^e = \frac{\Theta_{\bar{H}}^e (1 - \Theta_{\bar{H}}^e) (1 - e^{F\eta_c/RT})}{\Theta_{\bar{H}}^e + (1 - \Theta_{\bar{H}}^e) e^{F\eta_c/RT}}, \quad (17)$$

и лишь при достаточно больших катодных перенапряжениях значения $\Theta_{\bar{H}}(\eta) \rightarrow 1$, а зависимость K_D от η_c исчезает. Из (16) следует, что рост исходного равновесного заполнения поверхности атомарным водородом снижает K_D , тормозя процесс диффузионного наводороживания металла за счет ускорения параллельно текущих процессов электрохимической десорбции или рекомбинации.

Определив независимым способом величину $(\Theta_{\bar{H}}(\eta_c) - \Theta_{\bar{H}}^e)$ и зная K_D , можно найти лишь сложный параметр $KD^{1/2}$, тогда как оценка K требует независимого определения D . Значение последнего позволяет также вычислить $c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e$, не проводя адсорбционных измерений.

Фазограничная кинетика инъекции \bar{H} . Теперь уже $(\bar{k}t^{1/2}/D^{1/2}) \ll 1$, а потому (14) принимает вид, удобный для графической линейризации:

$$i_c(t) = i_c(0) - [i_c(0) - i_c^\infty] \frac{2\bar{k}t^{1/2}}{\pi^{1/2}D^{1/2}}, \quad (18)$$

где

$$i_c(0) - i_c^\infty = F\bar{k} \left[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e \right] = F\bar{k} \left[\Theta_{\bar{H}}(\eta_c) - \Theta_{\bar{H}}^e \right]. \quad (19)$$

Зная i_c^∞ и определив $i_c(0)$ экстраполяцией линейного участка на i_c , $t^{1/2}$ -зависимости на момент $t \rightarrow 0$, из ее наклона находим значение другого сложного параметра, а именно $\bar{k}/D^{1/2}$. Произведение обоих параметров позволяет получить \bar{k} , однако нахождение \bar{k} , а значит и K вновь предполагает наличие данных о коэффициенте диффузии \bar{H} . В любом случае одновременное определение всех трех кинетических параметров — \bar{k} , \bar{k} и D требует проведения комплекса хроноамперометрических, адсорбционных и концентрационных измерений, причем в строго идентичных условиях.

Анодная экстракция водорода. Схема реакции сохраняется неизменной, за исключением направления диффузионного переноса \bar{H} , но скорости большинства элементарных стадий теперь будут иными, ибо $\eta > 0$.

Исходным при поиске концентрационного поля является уравнение:

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^a(x;\tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c_{\bar{H}}^a(x;\tau)}{\partial x^2}, \quad (\tau > t_c) \quad (20)$$

при этом отсчет τ начинается с момента $\tau = 0$, а согласование с текущим временем t обеспечивается условием $\tau = t - t_c$. Соответственно начальные и граничные условия таковы:

$$c_{\bar{H}}^a(x;\tau)|_{\tau=0} = c_{\bar{H}}^e(x;t)|_{t=t_c} \quad (21)$$

$$c_{\bar{H}}^a(x;\tau)|_{x \rightarrow \infty} = c_{\bar{H}}^e \quad (22)$$

$$\bar{k}\Theta_{\bar{H}}(\eta_a) - \bar{k}c_{\bar{H}}^a(x;\tau)|_{x=0} = -D \frac{\partial c_{\bar{H}}^a(x;\tau)}{\partial x} \Big|_{x=0}. \quad (23)$$

Заметим, что смысл эффективных констант скоростей \bar{k} и \bar{k} сохраняется тем же, что и ранее, но значение $\Theta_{\bar{H}}(\eta_a)$ задается режимом анодной поляризации.

Выражение для $c_{\bar{H}}^a(x;\tau)$ может быть получено аналитически лишь после ряда допущений, в част-

ности физически вполне реального $\Theta_{\bar{H}}(\eta_a) \approx 0$, что существенно упрощает вид (23). В итоге

$$c_{\bar{H}}^a(x; \tau) = c_{\bar{H}}^e + (c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e) \operatorname{erfc} \frac{x}{2D^{1/2}t^{1/2}} - \left[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) + \frac{c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e}{\bar{k}\pi^{1/2}t^{1/2}} \right] \times \left[\operatorname{erfc} \frac{x}{2D^{1/2}t^{1/2}} - e^{-\frac{\bar{k}x}{D}} e^{-\frac{\bar{k}^2\tau}{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{\bar{k}\tau^{1/2}}{D^{1/2}} + \frac{x}{2D^{1/2}\tau^{1/2}} \right) \right]. \quad (24)$$

Сочетая (7) и (24), получим после ряда преобразований:

$$i_a(\tau) = i_a^\infty - \frac{F[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e] D^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \times \left(1 - \frac{\bar{k}\pi^{1/2}t^{1/2}}{D^{1/2}} \right) e^{-\frac{\bar{k}^2\tau}{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{\bar{k}\tau}{D^{1/2}} \right), \quad (25)$$

при этом i_a^∞ зависит от η_a , тогда как $i_a(\tau)$ еще и от η_c .

Твердофазно-диффузионная кинетика экстракции \bar{H} . При малых D и значительных \bar{k} и τ выполняются условия $\bar{k}\tau^{1/2}/D^{1/2} \gg 1$ и $\bar{k}t^{1/2}/D^{1/2} \gg 1$, а потому (25) заметно упрощается, принимая вид [20, 21]:

$$i_a(\tau) = i_a^\infty - \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} \left(\frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}} \right). \quad (26)$$

Параметр K_D по-прежнему определяется выражением (16). Заметим, что он может быть найден как из наклона линейного участка зависимости i_a от $[(t - t_c)^{-1/2} - t^{-1/2}]$, снятой в экспериментах с фиксированным значением t_c , так и обработкой анодной хронокулонограммы:

$$q_a(t) = \int_{t_c}^t i_a(\tau) d\tau = i_a^\infty (t - t_c) + \frac{2FK_D}{\pi^{1/2}} \left[(t - t_c)^{1/2} + t_c^{1/2} - t^{1/2} \right], \quad (27)$$

оба подхода эквивалентны. Иную возможность открывает использование (27) при выполнении условия $t \gg t_c$, когда:

$$q_a(t) \approx i_a^\infty t + \frac{2FK_D}{\pi^{1/2}} t_c^{1/2}. \quad (28)$$

Теперь значение K_D может быть определено из наклона $q_a, t_c^{1/2}$ -зависимости, полученной в опытах с разной продолжительностью катодной поляризации, но при одном и том же достаточно большом значении t .

Фазограничная кинетика экстракции \bar{H} . При малых \bar{k} и τ , но значительном D , когда $\bar{k}\tau^{1/2}/D^{1/2} \ll 1$; $\bar{k}t^{1/2}/D^{1/2} \ll 1$ и, тем более, $\bar{k}\tau^{1/2}t^{1/2}/D \ll 1$, выражение (25) также упрощается:

$$i_a(\tau) = i_a(0) - [i_a(0) - i_a^\infty] \frac{2}{\pi} \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2}, \quad (29)$$

при этом параметр $(i_a(0) - i_a^\infty)$ также определяется уравнением (19), т. е. совпадает, конечно, по модулю, с $(i_c(0) - i_c^\infty)$. Последнее и не удивительно, поскольку при постановке задачи предполагалось отсутствие осложнений, обусловленных побочно текущим процессом анодного растворения металла, а также не учитывалась возможность необратимой сорбции \bar{H} ловушками разных типов на этапе наводороживания. При выполнении этих условий линейаризация опытных данных, характеризующая начальный период экстракции атомарного водорода в координатах (29), лишь указывает на реализацию режима фазограничной кинетики экстракции, но не дает дополнительной информации о значениях \bar{k} и \bar{k} .

Учет необратимой сорбции \bar{H} : качественный подход. Общее решение соответствующей задачи чрезвычайно громоздко [14, 15, 18], к тому же требует знания природы и формы ловушек атомарного водорода, характера их пространственно-временного распределения по объему металла, в большинстве случаев неизвестно, а также определенных допущений о кинетике самого процесса захвата \bar{H} ловушками. В данной работе использован сугубо качественный подход, базирующийся на достаточно очевидном соотношении [14]:

$$q^{\text{trap}}(t; t_c) = q_c^{\text{sorb}}(t_c) - q_a^{\text{desorb}}(t; t_c). \quad (30)$$

Здесь $q^{\text{trap}}(t; t_c)$ — заряд, отвечающий необратимо сорбированному водороду ловушками разных типов на этапах инжекции и экстракции, отнесенный к единице поверхности образца.

Экспериментально могут быть найдены лишь полные заряды, отвечающие обратимо сорбированному, а затем десорбированному водороду:

$$q_c(t_c) = \int_0^{t_c} i_c(\tau) d\tau = q_c^{\text{el}}(t_c) + q_c^{\text{sorb}}(t_c) \quad (31)$$

$$q_a(t; t_c) = \int_{t_c}^t i_a(\tau) d\tau = q_a^{\text{el}}(t; t_c) + q_a^{\text{desorb}}(t; t_c), \quad (32)$$

где q^{el} — заряды, протекающие в ходе соответствующих электрохимических процессов. Используя выражения (14) и (25) для плотностей катодного и анодного тока, полученные без учета существования ловушек водорода, в первом приближении

можно считать, что $q_c^{el}(t_c) = i_c^\infty \cdot t_c$, $q_a^{el}(t; t_c) = i_a^\infty \times (t - t_c)$, а значит (30) принимает вид:

$$q^{trap}(t; t_c) = [q_c(t_c) - i_c^\infty \cdot t_c] - [q_a(t; t_c) - i_a^\infty (t - t_c)]. \quad (33)$$

Важно, что заряды q_c и q_a непосредственно находятся интегрированием опытных i_c , t - и i_a , t -кривых, а параметры i_c^∞ и i_a^∞ определяются по (15) и (26) в экспериментах, проведенных в режиме твердофазно-диффузионной кинетики процессов инъекции водорода.

Отметим, в заключение, что проведенный выше анализ возможностей метода ступенчатой хроноамперометрии применительно к процессу наводороживания изначально предполагает отсутствие осложнений, обусловленных гидридообразованием. Последнее должно быть учтено при постановке соответствующих экспериментов и выборе режима катодной поляризации металла или сплава.

Исследование поддержано Минобрнауки России в рамках госзадания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 гг, проект № 675.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nishimura K. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 251. № 1. P. 117.
2. Копылова Н. С., Петрий О. А., Ефимов Ю. В. и др. // Электрохимия. 1989. Т. 24. Вып. 3. С. 369.
3. Oniciu L., Schmidt E., Soó A., et al. // Stud. Univ. Babeş-Bolyai. Ser. chem. 1973. V. 18. № 1. P. 75.
4. Козадеров О. А., Дорохов А. В., Введенский А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 189.
5. Козадеров О. А., Дорохов А. В., Введенский А. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 346.
6. Mallá T., Petró J., Polyánsky E. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1976. V. 90. № 4. P. 333.
7. Polcaro A. M., Ricci P. F., Viola A. // Ann. Chim. (Ital.). 1976. V. 66. № 11—12. P. 711.
8. Введенский А. В. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 11. С. 23.
9. Иевлев В. М., Рошан Н. Р., Белоногов Е. К. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 422.
10. Иевлев В. М., Максименко А. А., Белоногов Е. К. и др. // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 216.
11. Кардаш Н. Б., Батраков В. В. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 1. С. 64.
12. Водород в металлах / [под ред. А. И. Алефельд, И. Фелькль]. Т. 2. М.: 1981. С. 275.
13. Бурханов Г. С., Горина Н. Б., Кольчугина Н. Б. // Росс. Химический журнал. 2006. Т. L. № 4. С. 36.
14. McKibben R., Sharp R. M., Harrington D. A., et al. // Acta metal. 1987. V. 35. № 1. P. 253.
15. Pound B. G., Wright G. A., Sharp R. M. // Acta metal. 1987. V. 35. № 1. P. 263.
16. Salvarezza R. C., Montemayor M. C., Fatas E. // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 313. P. 291.
17. Bockris J. O'M., Genshaw M. A., Fullenwider M. // J. Electrochem. Acta. 1970. V. 15. P. 47.
18. Gabrielli C., Grand P. P., Lasia A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. № 11. P. A1925.
19. Крапивный Н. Г. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 5. С. 672.
20. Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 3. С. 288.
21. Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 337.
22. Введенский А. В. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 20.
23. Хориути Д., Тойя Т. Хемосорбция водорода. В кн. Поверхностные свойства твердых тел / [под ред. Грина М.] М.: Мир, 1972. С. 11.
24. Тойя Т., Ито Т., Иши Ш. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703.
25. Багоцкая И. А. // ЖФХ. 1962. Т. 36. № 12. С. 2667.
26. Полянин А. Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 576 с.

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

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

Береди́на Ирина Петровна — магистрант, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел. (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

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

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

Beredina Irina P. — graduate student, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru.