

КАТОДНАЯ ИНЖЕКЦИЯ, АНОДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ Cu, Pd- и Ag, Pd-СПЛАВАХ. II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

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

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

Поступила в редакцию 03.03.2014 г.

Аннотация. Методами линейной вольтамперометрии, ступенчатой потенциостатической хроноамперометрии и хронопотенциометрии отключения постоянного тока исследованы процессы катодной инъекции и анодной экстракции атомарного водорода, а также твердофазная диффузия в компактных металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах ($X_{Pd} \geq 30$ ат. %) в водных растворах 0.1 М H_2SO_4 . Получены основные кинетические характеристики процессов наводороживания изученных сплавных систем. Установлено слабое влияние природы электроотрицательного компонента на характеристики инъекции и экстракции атомарного водорода.

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

ВВЕДЕНИЕ

В первой части работы [1] даны теоретические основы метода получения кинетических характеристик стадий инъекции, экстракции и диффузии атомарного водорода путем сочетания данных ступенчатой потенциостатической катодно/анодной хроноамперометрии и определения степени заполнения поверхности; сформулированы основные ограничения используемого подхода. В данной статье представлены результаты экспериментального изучения кинетики отдельных стадий процесса наводороживания палладия и его гомогенных бинарных металлургических сплавов с медью и серебром ($X_{Pd} \geq 30$ ат. %) в водной сернокислой среде при 298 К; обсуждается концентрационная зависимость найденных параметров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы, растворы, аппаратура. Сплавы Cu-Pd и Ag-Pd готовили прямым сплавлением в вакуумированной, а затем заполненной аргоном ($P = 1.2$ атм) индукционной вольфрамовой печи. Тигли из BeO с навесками, содержащими палладия более 50 ат. % Pd, нагревали до 1893 К, с меньшим содержанием — до 1723 К. Расплав охлаждали в течение 40 мин до 1473 и 1373 К соответственно, после чего слитки закаливали в воду для получения структуры α -твердого раствора замещения. Хими-

ческий состав сплавов контролировали рентгенофлуоресцентным спектрометром СПАРК; фазовый — металлографически (МИМ-2М).

При изготовлении электродов слитки механически разрезали и шлифовали, и полученные плоские образцы армировали в оправку из эпоксидной смолы. Подготовка поверхности образцов к эксперименту включала зачистку, полировку на замше с водной суспензией MgO , обезжиривание этанолом и промывку дистиллированной водой.

Исследования вели в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными шлифом катодным и анодным отсеками. В качестве рабочего использован 0.1 М раствор H_2SO_4 (ос. ч.), приготовленный на бидистилляте и деаэрированный х. ч. аргоном. Вспомогательный электрод — Pt(Pt); медносульфатный электрод сравнения подводился к поверхности рабочего электрода через капилляр Луггина и шлиф. Все потенциалы приведены относительно ст. в. э., а токи отнесены к единице истинной поверхности каждого образца; факторы шероховатости предварительно определяли по [2]. Нестационарные электрохимические измерения вели при помощи потенциостатического комплекса ИРС-Сотраст с компьютерным управлением.

Вольтамперометрия. i , $E(t)$ -зависимости прямого и обратного хода получали при постоянной скорости сканирования v , начиная от бестокового

потенциала $E(0)$; типичные для $v = 5$ мВ/с представлены на рис. 1. Экспериментально установлено, что достижение катодного предела сканирования $E_c = -0.08$ В отвечает началу интенсивного выделения водорода на всех электродных системах. Анодный предел сканирования E_a последовательно понижали от 0.7 В — у Pd и до 0.3 В — для сплавов с $X_{Pd} = 30$ ат. % и менее, исходя из условий, чтобы процесс экстракции атомарного водорода был завершен, но оксидообразования компонентов сплавов не происходило по термодинамическим соображениям.

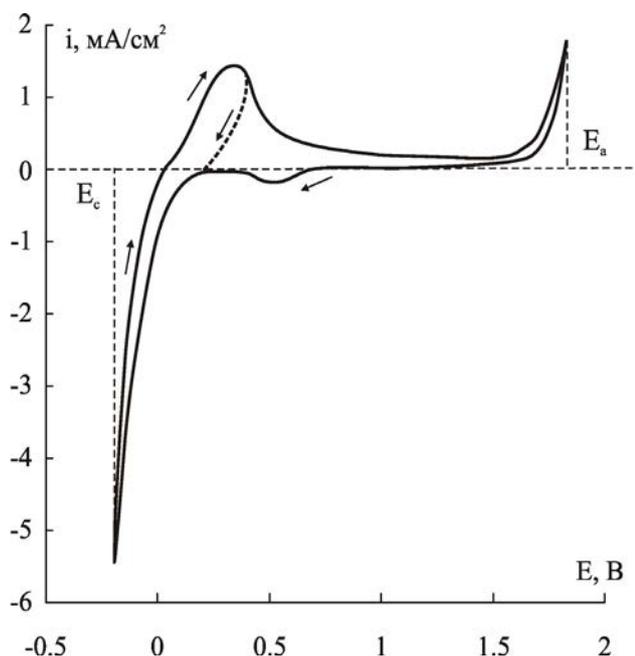


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Pd, полученные в 0.1M H_2SO_4 при разных значениях E_a — анодного предела сканирования

Основной массив вольтамперометрических измерений проведен в многоцикловом варианте без промежуточной перезачистки электрода. Он отличается тем, что после достижения E_a потенциал резко переключали на значение E_c , при котором в течение времени t_c проводили наводороживание образца, после чего вновь снималась анодная ветвь i , $E(t)$ -зависимости. На сплавах с $X_{Pd} \leq 30$ ат. % значение t_c составляло 1—100 с, тогда как период катодной поляризации меди и серебра, а также сплавов на их основе был увеличен до часа и более. В этих экспериментах значение v оставалось неизменным от опыта к опыту. В иной серии опытов уже значение t_c было неизменным, а скорость сканирования последовательно увеличивали от цикла к циклу.

Хроноамперометрия. Для нахождения кинетических параметров процессов инжекции, эмиссии и транспорта атомарного водорода использован многоцикловый вариант метода ступенчатой потенциостатической хроноамперометрии.

Перед получением первой катодно-анодной i , t -кривой электрод подвергали предполяризации при потенциале $E_{pp} = 0.2 \div 0.4$ В в течение $t_{pp} = 500$ с. Для каждого электрода значение E_{pp} подбирали опытным путем, исходя из условия, чтобы протекающий в ходе предполяризации катодный ток не превышал 2—4 мкА и, главным образом, определялся восстановлением следов оксидов. Как правило, значение E_{pp} было несколько отрицательнее $E(0)$.

Переключали потенциал электрода на более отрицательное значение E_c , при котором в течение контролируемого времени t_c происходит выделение водорода, сопровождаемое наводороживанием образца, после чего сразу же задавали анодный потенциал E_p^a , отвечающий пику на анодной ветви i - $E(t)$ кривой данного электрода. Полагали, что перезарядка двойного электрического слоя (ДЭС) 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.

По завершении первого цикла катодно-анодной поляризации, когда i_a достигает исчезающе малых, обычно фоновых значений, опыт несколько раз повторяли, не извлекая электрод из раствора и не проводя его промежуточной перезачистки, а лишь последовательно, от цикла к циклу, с шагом одна секунда, увеличивая период наводороживания t_c — от 1 до 10 с. Каждому последующему циклу также предшествовал этап предполяризационной очистки поверхности металла (значения E_{pp} и t_{pp} сохраняли при этом неизменными), учитывая возможность сугубо химического окисления Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавов непосредственно следами растворенного кислорода¹.

В ходе обработки результатов принимали во внимание, что в корректно поставленном многоцикловом катодно/анодном эксперименте с полной экстракцией обратимо сорбированного водорода каждая последующая кривая $i_c(t)$ должна быть продолжением предыдущей; соответствующие примеры даны на рис. 2. Этот критерий постоянно

¹ Особенности процесса химического окисления меди и серебра при их катодной поляризации в водной среде детально изложены в [3—6].

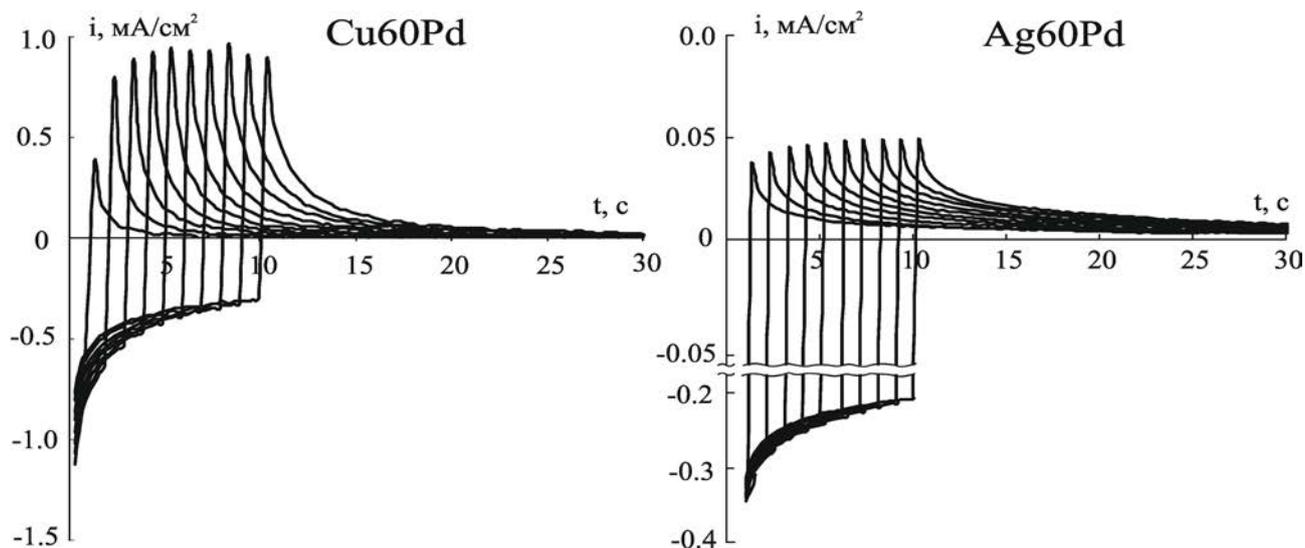


Рис. 2. Типичные многоцикловые хроноамперограммы процессов катодной инжекции и анодной экстракции атомарного водорода при $E_c = -0.08$ В и разной продолжительности процесса наводороживания; межимпульсные интервалы предполяризации очистки здесь не отражены

использовался в работе при ранжировании опытных данных для всех изученных металлических систем.

Хронопотенциометрия отключения тока. В данных экспериментах, выполненных на Cu-, Ag- и Pd-электродах, фиксировали спад во времени потенциала $E_c(t)$ после прекращения гальваностатической катодной поляризации током i_c . Как правило, использовали 2—3 разных значения i_c , что обеспечивало более широкий диапазон изменения потенциала.

Графическим дифференцированием зависимости $E_c(t)$ определяли полную дифференциальную емкость электрода в функции катодного перенапряжения η_c :

$$C(\eta_c) = C_{dl}(\eta_c) + C_H(\eta_c) = \frac{i_c}{d\eta_c/dt}, \quad (1)$$

причем $C > 0$, поскольку как i_c , так и $d\eta_c/dt = dE_c/dt$ отрицательны. Значения емкости двойного электрического слоя $C_{dl}(0)$ на обессточенных электродах находили в переменноточковых измерениях с мостом Р-5021 на частоте 320 Гц при амплитуде сигнала ≤ 3 мВ. Полагали, что вдали от точки нулевого заряда зависимость C_{dl} от потенциала является достаточно слабой. Поэтому в первом приближении $C_{dl}(\eta_c) \leftrightarrow C_{dl}(0)$, что позволяет определить псевдоемкость адсорбции H, определяемую изменением степени заполнения поверхности с потенциалом, из соотношения:

$$C_H(\eta_c) \approx \frac{i_c}{d\eta_c/dt} - C_{dl}(0). \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Вольтамперометрия процесса экстракции. Характерный пик тока, наблюдаемый на анодной ветви вольтамперограммы палладия (рис. 1), присутствует и на зависимостях $i-E(t)$ для Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавов, хотя при переходе к сплавам амплитуда тока в пике i_a^p заметно снижается, а потенциал пика E_a^p облагораживается.

По мере увеличения t_c (при $v = \text{const}$) амплитуда пикового значения тока последовательно увеличивается (рис. 3), но это характерно лишь для Pd и сплавов, где содержание палладия значительно. Наводороживание Cu и Ag, а также сплавов с $X_{Pd} \leq 15$ ат. % практически не происходит, либо эффект существенно ниже предела чувствительности вольтамперного метода и может быть выявлен лишь в радиохимических измерениях [7, 8].

В случае, когда значение t_c фиксировано (рис. 4), увеличение скорости сканирования потенциала также приводит к последовательному возрастанию i_a^p . При этом, однако, потенциал анодного пика ионизации водорода E_a^p облагораживается, причем вне зависимости от наличия второго компонента в сплаве и его природы — Cu или Ag.

Рост тока ионизации водорода с анодным потенциалом при $E < E_a^p$ может быть обусловлен только кинетикой электрохимической стадии, тогда как его последующее резкое снижение, несомненно, связано с затруднением диффузионного подвода H к поверхности электрода из объема образца. Последнее непосредственно следует из

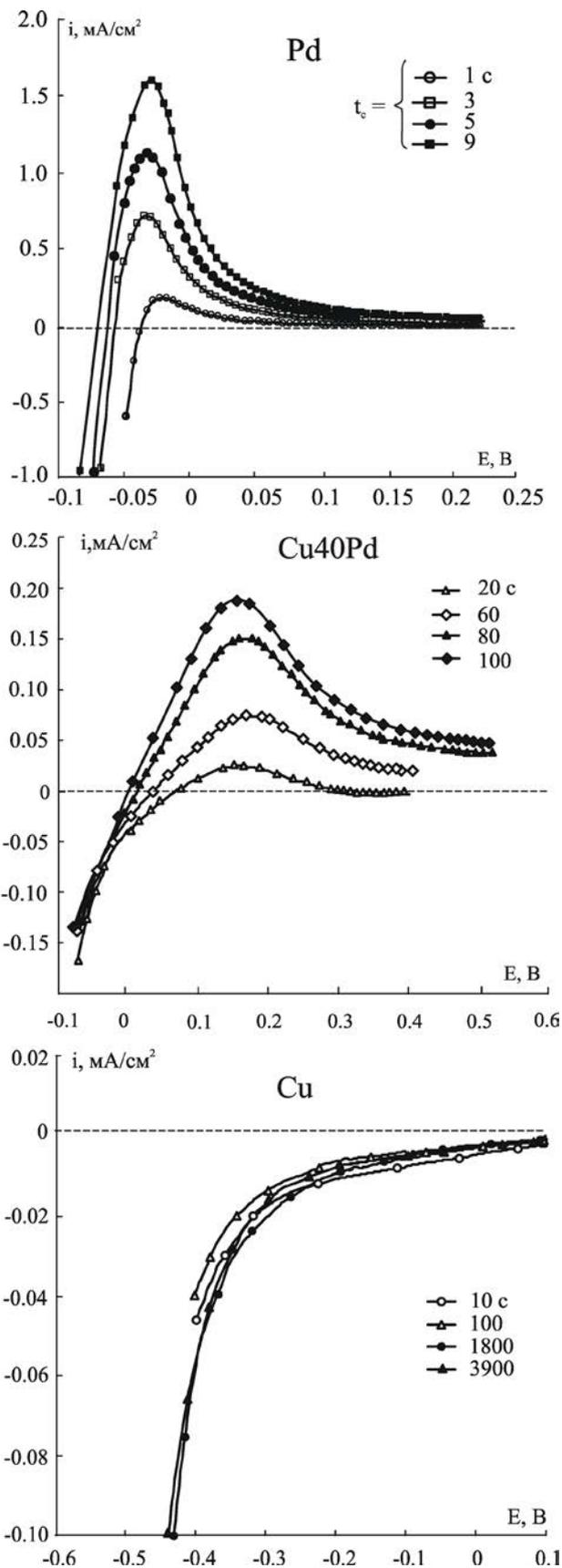


Рис. 3. Анодные ветви многоцикловых $i, E(t)$ -зависимостей, полученных в $0.1M H_2SO_4$ при $v = 5$ мВ/с

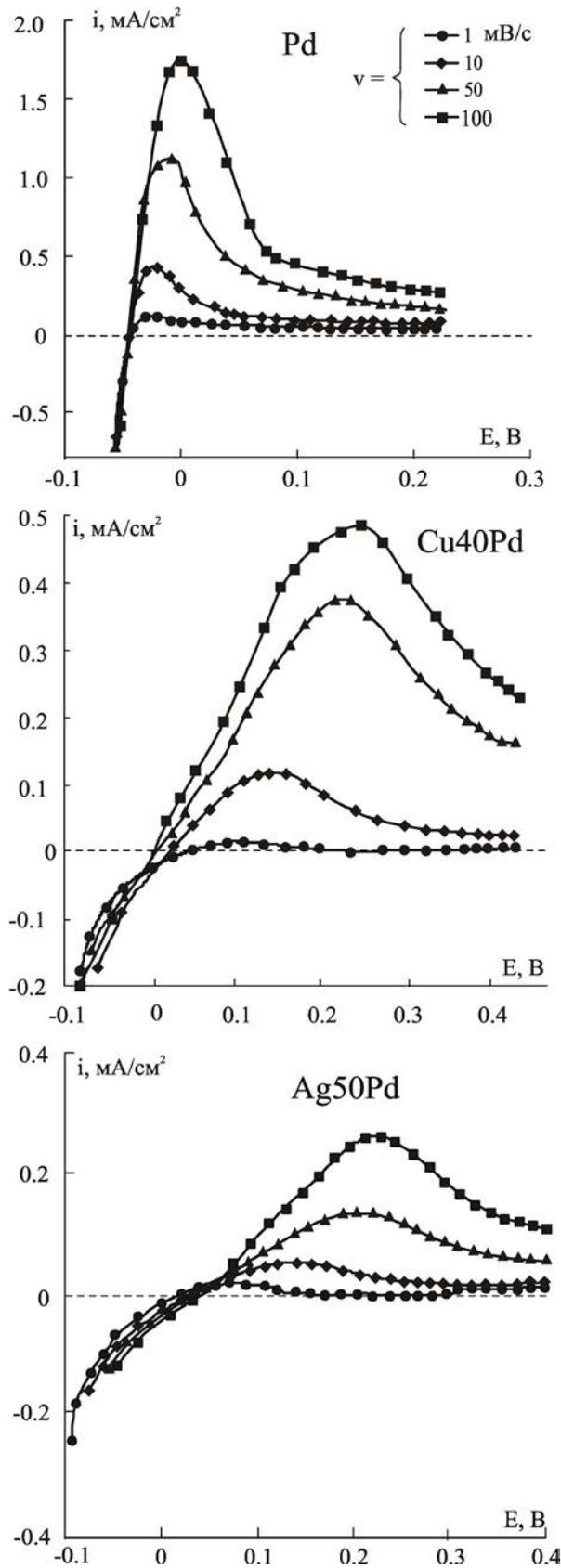


Рис. 4. Влияние скорости сканирования потенциала на ток ионизации водорода из образцов, предварительно наводороженных при $E_c = -0.08$ В в течение $t_c = 3$ с

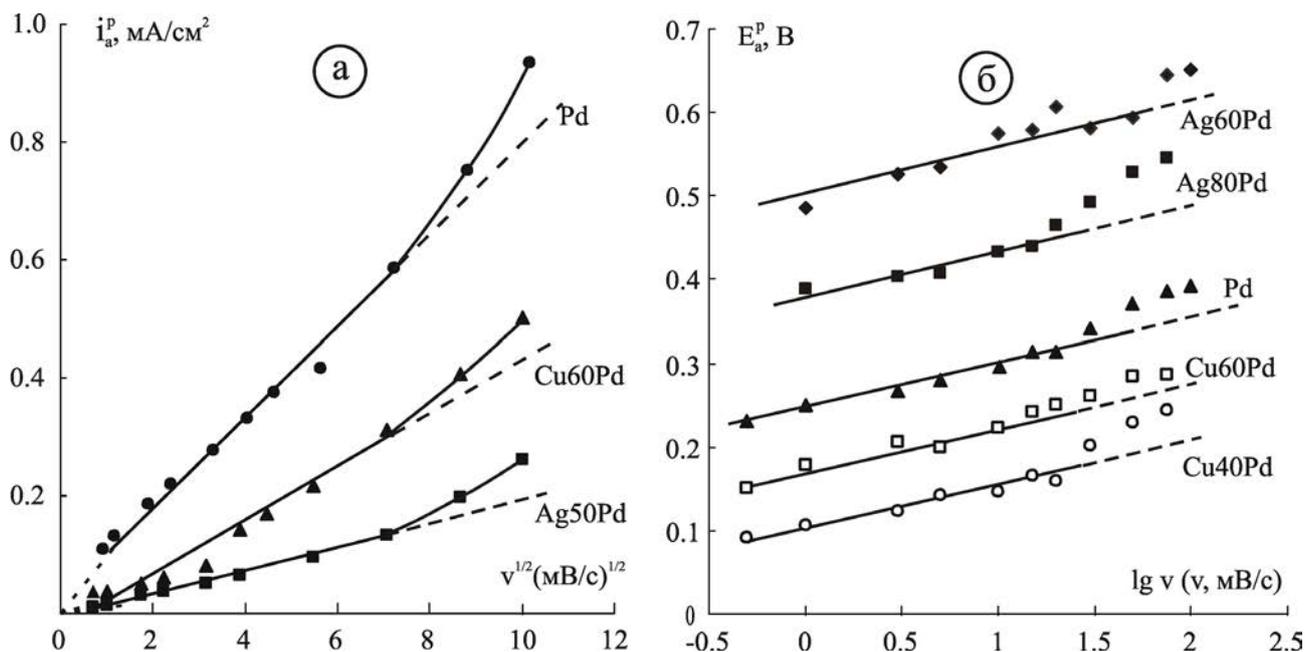


Рис. 5. Влияние скорости сканирования потенциала на амплитуду (а) и потенциал (б) анодного пика ионизации атомарного водорода после предварительного наводороживания образцов при $E_c = -0.08$ В и $t_c = 3$ с

линейности зависимостей i_a^p от $v^{1/2}$, экстраполирующихся в начало координат (рис. 5а), но лишь при $v \leq 50-60$ мВ/с.

Показательно, что примерно в том же интервале значений v потенциал пика E_a^p также линейно меняется с $\lg v$ (рис. 5б). Последнее указывает на определенную необратимость самой стадии ионизации $H \rightarrow H^+ + e^-$ при реализации в целом, твердофазно-диффузионной кинетики процесса экстракции атомарного водорода.

Из сопоставления теоретического значения параметра $dE_a^p/d\lg v = 2.3RT/2\beta nF$ [9, 10] с опытной величиной, равной 0.056—0.072 В, следует, что при $n = 1$ анодный коэффициент переноса заряда β находится в интервале 0.41—0.53, т. е. близок к 0.5, причем не только для палладия, но и его сплавов с медью и серебром.

Можно полагать, что рост v свыше 60 мВ/с переводит процесс анодной экстракции \bar{H} из палладия и его сплавов в режим смешанной твердофазно-электрохимической кинетики, соответственно линейность обеих критериальных зависимостей нарушается.

Возвращаясь к обсуждению рис. 3 и 4, введем в рассмотрение $\eta_a^p = E_a^p(v) - E(0; t_c)$, представляющее общее перенапряжение процесса экстракции атомарного водорода при потенциале, отвечающему максимуму на анодной вольтамперограмме. Несложно заметить, что в таких измерениях, выполненных с разной скоростью сканирования по-

тенциала v , но при $t_c = \text{const}$, значение бестокового потенциала $E(0; t_c)$, отвечающего условию $i = 0$, практически не изменяется, а рост η_a^p по мере увеличения v полностью обусловлен облагораживанием потенциала пика. Если же зависимости $i-E(t)$ сняты в условиях постоянства v , но продолжительность процесса наводороживания электрода возрастала от опыта к опыту, то пиковый потенциал не меняется. Теперь, однако, имеет место заметное разблагораживание бестокового потенциала из-за накопления атомарного водорода на поверхности электрода, что также приводит, в конечном итоге, к росту η_a^p .

Вне зависимости от причины, способствующей увеличению анодного перенапряжения — рост v или Θ_H , переход от Pd к его гомогенным сплавам сопровождается дополнительным торможением процесса экстракции водорода, что выражается в увеличении η_a^p и заметном падении пикового тока.

Хроноамперометрия процесса инжекции. При одном и том же катодном потенциале $E_c = -0.08$ В скорость реакции выделения водорода (РВВ) на сплавах существенно ниже, чем на палладии; общая продолжительность процесса наводороживания t_c не превышала 10 с. Уже спустя 3—4 с после начала поляризации катодные кривые спада тока надежно линеаризуются в координатах $i_c \cdot t^{-1/2}$ (рис. 6а), отвечающих нестационарной диффузии \bar{H} в объеме образца. Отрезок i_c^∞ , отсекаемый на

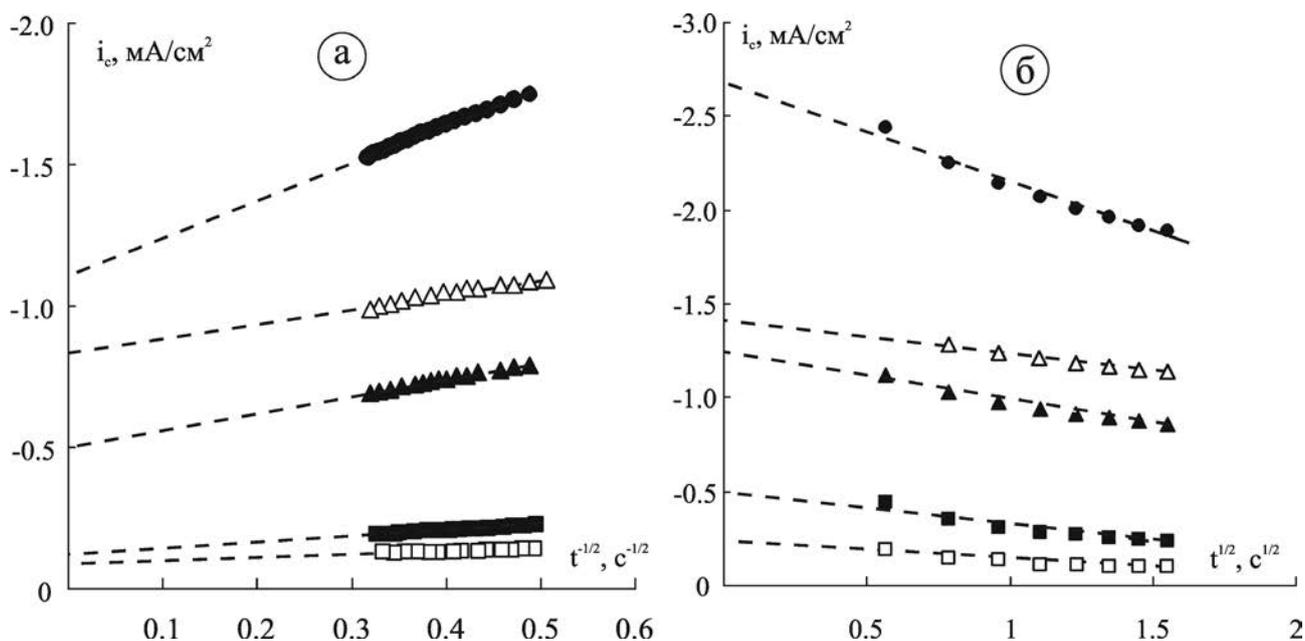


Рис. 6. Потенциостатические кривые спада катодного тока на Pd (●) и сплавах Cu80Pd (▲), Cu50Pd (■), Ag80Pd (△), Ag50Pd (□), линейаризованные в критериальных координатах для твердофазно-диффузионной (а) и фазограничной кинетики инъекции (б)

оси ординат, характеризует скорость процесса инъекции в стационарном режиме; по мере снижения X_{Pd} она закономерно падает (табл. 1).

Значения параметра K_D диффузионной водородопроницаемости образцов, полученные из на-

клона зависимости $i_c \cdot t^{-1/2}$, также представлены в табл. 1. Согласно [11], они могут быть выражены через разницу между поверхностной и объемной молярной концентрацией \bar{H} , либо определяются различием между текущим, при данном η_c , и равно-

Таблица 1. Параметры катодной реакции на Pd и его сплавах с Cu (числ.) и Ag (знам.) в 0.1M H_2SO_4 , а также данные о равновесном и текущем заполнении поверхности атомарным водородом, полученные при $E_c = -0.08$ В

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}	$\bar{k}/D^{1/2}$, с ^{-1/2}	Θ_H^e	$\Theta_H(\eta_c)$
100	0.98±0.30	2.04±0.49	20.6±7.6	0.38±0.15	0.33	0.92
80	0.30±0.10	0.91±0.50	9.64±3.90	0.33±0.03	0.28	0.90
	0.92±0.12	1.75±0.54	12.1±2.95	0.27±0.01	0.28	0.90
60	0.13±0.04	0.72±0.17	6.84±1.56	0.37±0.02	0.22	0.87
	0.20±0.06	0.37±0.08	2.45±0.60	0.32±0.02	0.23	0.87
50	0.10±0.02	0.44±0.08	2.96±0.53	0.43±0.03	0.19	0.85
	0.06±0.03	0.56±0.35	2.71±0.68	0.47±0.03	0.20	0.85
40	0.05±0.04	0.31±0.15	1.48±1.16	0.44±0.03	0.17	0.81
	0.03±0.02	0.25±0.14	1.59±0.40	0.49±0.04	0.18	0.82
30	0.06±0.02	0.38±0.08	2.69±0.55	0.49±0.02	0.14	0.76
	0.35±0.10	1.59±0.35	11.98±3.86	0.42±0.03	0.15	0.80

весным заполнением поверхности по атомарному водороду Н:

$$K_D(\eta_c) = D^{1/2} [c_H^s - c_H^c] = KD^{1/2} [\Theta_H(\eta_c) - \Theta_H^c]. \quad (3)$$

Здесь $K = \bar{k}/\bar{k}$ — эффективная константа фазового равновесия между Н и \bar{H} , D — коэффициент диффузии водорода в металле, а \bar{k} и \bar{k} — эффективные константы скоростей соответственно процессов инжекции и экстракции атомарного водорода.

Начальный участок кривой спада тока достаточно надежно линеаризуется в координатах $i_c \cdot t^{1/2}$, отвечающих режиму смешанной кинетики (рис. 6б). Его обработка с привлечением выражения (18) из [1] позволяет найти не только значение начального тока катодной реакции $i_c(0)$, не осложненного процессом инжекции Н в металл, но и определить комплексный параметр $\bar{k}/D^{1/2}$. Из данных табл. 1 видно, что как $i_c(0)$, так и i_c^∞ заметно снижаются по мере уменьшения содержания палладия в сплавах, что полностью согласуется с установленным ранее [11] снижением плотности тока обмена РВВ при переходе от Pd к сплавам Cu-Pd и Ag-Pd.

В серии отдельных экспериментов по спаду потенциала после прекращения гальваностатической катодной поляризации, с привлечением (2), найдена псевдоемкость адсорбции атомарного водорода на Cu-, Ag- и Pd-электродах (рис. 7). Численная обработка C_H, η_c -кривых по формулам [11]:

$$C_H(\eta_c) = \frac{q_H^{\text{mon}} F}{RT} \cdot \frac{\Theta_H^c}{1 - \Theta_H^c} \left\{ \begin{array}{l} \frac{e^{-F\eta_c/RT}}{\left(1 + \frac{\Theta_H^c}{1 - \Theta_H^c} \cdot e^{-F\eta_c/RT}\right)^2} \quad (\text{Pd}) \\ \frac{e^{F\eta_c/RT}}{\left(1 + \frac{\Theta_H^c}{1 - \Theta_H^c} \cdot e^{F\eta_c/RT}\right)^2} \quad (\text{Cu и Ag}) \end{array} \right. \quad (4)$$

учитывающим различие в природе лимитирующей стадии РВВ², приводит к значениям $\Theta_H^c = 0.06$ (Cu), 0.07 (Ag) и 0.33 (Pd); удельный заряд q_H^{mon} адсорбции монослоя атомарного водорода на Cu и Pd принимали равным 210 [12], а на Ag — 238 мкКл/см² [13]. По этим данным рассчитывали равновесное значение заполнения поверхности сплавов, используя приближение идеального раствора:

$$\Theta_H^c(X_{Pd}) = X_{Pd} \Theta_H^c(\text{Pd}) + (1 - X_{Pd}) \Theta_H^c(\text{M}), \quad (5)$$

² Реакция выделения водорода на данных металлах протекает по маршруту Фольмера-Гейровского, но на Pd контролируется стадией электрохимической десорбции, а на Cu и Ag — стадией перехода заряда.

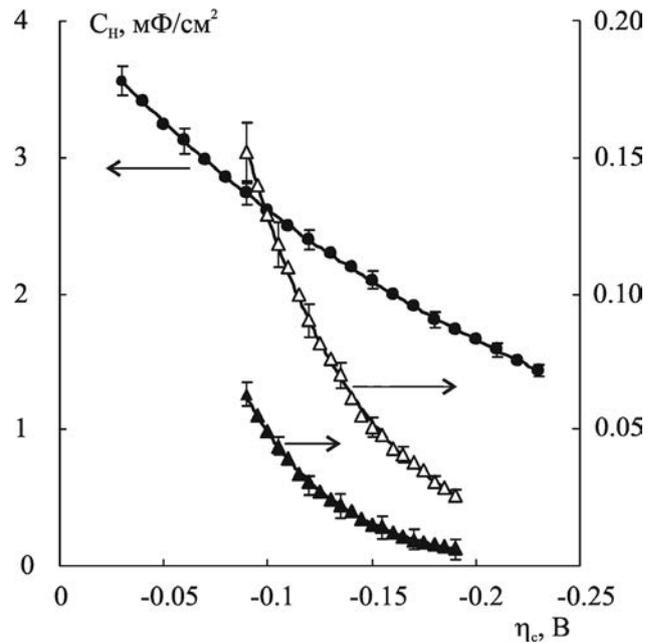


Рис. 7. Значения псевдоемкости адсорбции атомарного водорода, полученные методом релаксации потенциала после прекращения гальваностатической катодной поляризации палладия (●), серебра (△) и меди (▲) в 0.5M H₂SO₄

где М — Cu или Ag, а затем, используя формулу (17) из [1], и текущее заполнение $\Theta_H(\eta_c)$; обе характеристики также представлены в табл. 1. Отметим, что по мере снижения концентрации палладия в обеих сплавных системах спад $\Theta_H(\eta_c)$, в сравнении с Θ_H^c , гораздо менее выражен³.

Дальнейший расчет с привлечением формул (18) и (19) из [1], а также разницы между $\Theta_H(\eta_c)$ и Θ_H^c , дает возможность определить \bar{k} и параметр $\bar{k}/D^{1/2}$, а используя значение $D \leftrightarrow 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [15, 16], найти \bar{k} и К (табл. 2). Видно, что $\bar{k} = \bar{k}^{(b)}$. Γ несколько растет с X_{Pd} . По всей видимости, главным образом это связано с увеличением плотности адсорбционных центров Γ , ибо концентрационная зависимость истинной константы скорости инжекции $\bar{k}^{(b)}$ не должна быть сколь-либо значимой. В то же время $\bar{k} = \gamma \bar{k}^{(b)}$ почти не изменяется, что может быть обусловлено относительным постоянством не только константы твердофазной адсорбции γ в процессе $\bar{H}_{(s)} = \bar{H}_{(a)}$, но и константы скорости $\bar{k}^{(b)}$. Как результат, переход от сплавов к палладию сопровождается последовательным ростом К, но лишь если $X_{Pd} \geq 0.4$.

Следует отметить, что при одном и том же составе значения К для серебросодержащих сплавов в 2—4 раза выше, чем для медьсодержащих, что

³ Обратимая сорбция в Ag, Pd-сплавах падает практически до нуля при $X_{Pd} \leq 30$ ат. % [14].

Таблица 2. Характеристики процесса инъекции Н в палладий, а также сплавы Cu-Pd (числ.) и Ag-Pd (знам.) при $E_c = -0.08$ В

X_{Pd} , ат. %	$\bar{k} \cdot 10^8$, моль/см ² ·с	$KD^{1/2} \cdot 10^9$, моль/см ² ·с ^{1/2}	$\bar{k} \cdot 10^4$, см/с	$K \cdot 10^5$, моль/см ³	$(c_{\bar{H}}^s - c_{\bar{H}}^e) \cdot 10^5$, моль/см ³
100	1.88±0.47	35.1±14.1	2.43±0.86	5.57±2.24	3.26±1.31
80	1.26±0.73	15.6±0.8	2.06±0.19	2.47±1.19	1.53±0.74
	1.20±0.24	55.9±3.9	1.71±0.07	8.87±0.62	1.92±0.35
60	0.96±0.22	10.6±0.2	2.34±0.12	1.68±0.35	1.08±0.23
	0.28±0.05	41.7±5.3	2.04±0.12	6.61±0.84	0.42±0.09
50	0.54±0.12	4.55±0.81	2.74±0.21	0.72±0.13	0.47±0.08
	0.49±0.09	17.3±3.4	2.95±0.16	2.73±0.54	0.43±0.09
40	0.25±0.17	2.26±1.64	2.75±0.18	0.36±0.26	0.23±0.17
	0.35±0.17	11.4±5.5	3.13±0.29	1.81±0.87	0.25±0.05
30	0.50±0.09	4.02±0.78	3.11±0.14	0.64±0.12	0.41±0.08
	1.96±0.46	18.4±5.9	2.67±0.16	2.92±0.94	1.89±0.61

должно приводить к аналогичным изменениям в значении параметра $KD^{1/2}$. С другой стороны, при относительном постоянстве величин K_D и $\Theta_H(\eta_c) - \Theta_H^e$, связанных соотношением (16) [1], этот параметр также не должен меняться при переходе от медь- к серебросодержащим сплавам одинакового состава. По всей видимости, используемое выше допущение о совпадении значений D в палладии и сплавах Cu-Pd и Ag-Pd, является излишне грубым. Соответственно значения молярной концентрации \bar{H} в сплавах, найденные по K_D и D :

$$[c_{\bar{H}}^s - c_{\bar{H}}^e] = K_D / D^{1/2}, \quad (6)$$

представленные в табл. 2, следует считать не более чем оценочными. Тем не менее, максимальное значение величины молярной доли $X_{\bar{H}}^s - X_{\bar{H}}^e$, полученное для палладия при выбранных условиях катодной инъекции Н, составляет $\sim 6 \cdot 10^{-4}$, что заметно ниже концентрационной границы существования α -раствора в системе Н-Pd, составляющей 0.03—0.05 [17, 18].

Хроноамперометрия процесса экстракции.

Анодные кривые спада тока, потенциостатически полученные при E_a^p для соответствующей металлической системы и $t_c = \text{const}$, уже спустя 1—2 с после начала поляризации спрямляются в координатах $i_a - [(t - t_c)^{-1/2} - t^{-1/2}]$ (рис. 8а), отвечающих

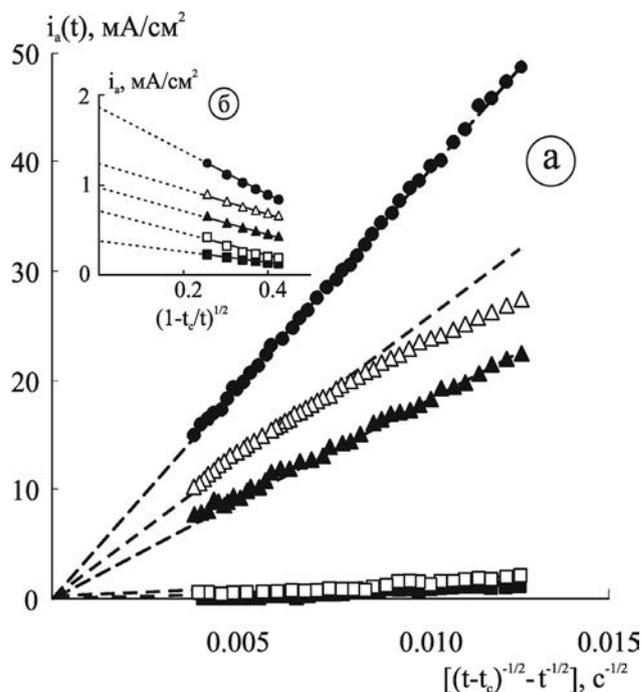


Рис. 8. Анодные хроноамперограммы диффузионно-контролируемого этапа (а) и этапа фазограничной кинетики (б) извлечения \bar{H} из Pd (●), сплавов Cu80Pd (▲), Cu50Pd (■), Ag80Pd (△) и Ag50Pd (□), полученные после инъекции водорода при $E_c = -0.08$ В и $t_c = 10$ с

режиму твердофазной диффузии \bar{N} [1]. Значения K_D , найденные из наклонов линейризованных хроноамперограмм, закономерно снижаются по мере роста концентрации Cu или Ag в сплаве (табл. 3). Тем не менее, они более чем вдвое, выше полученных по катодным кривым инжекции, а кроме того, величины K_D у Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавов одинакового состава, но с достаточно высоким содержанием палладия, разнятся. Фактически то же относится и к значениям данного параметра, найденным из наклона хронокулонограмм. Последние получены интегрированием этих же токовых зависимостей и линейризованы, согласно [1], в координатах $q_a - [(t - t_c)^{1/2} + t_c^{1/2} - t^{1/2}]$.

Различие величин K_D , найденных в схожих условиях диффузионно-контролируемой инжекции и экстракции атомарного водорода, в какой-то мере, может быть обусловлено эффектом дилатации кристаллической решетки сплавов, богатых палладием [19, 20], проявляющимся за $t_c = 10$ с. А поскольку для повышения точности процедуры спрямления в соответствующих критериальных координатах обрабатывались участки зависимостей i_a-t и q_a-t при относительно небольших $t > t_c$, то не исключено и искажающее воздействие фазограничной кинетики экстракции, приводящее к кажущемуся увеличению наклона. Оба фактора, однако,

должны быть минимизированы при малых t_c и достаточно больших временах экстракции t , когда анодная хронокулонограмма может быть спрямлена в координатах $q_a \sim t_c^{1/2}$ [1].

Такие зависимости, как для палладия, так и сплавов действительно оказались линейными (рис. 9), причём значения K_D , полученные из их наклонов (табл. 3), вполне согласуются с найденными обработкой катодных хроноамперограмм процесса инжекции, что может быть лишь при достаточно низкой эффективности $\Psi_{\bar{H}}$ «ловушек» водорода в твердой фазе. Последняя может быть количественно оценена по данным анодно/катодной хронокулонометрии, исправленными на вклад токов фарадеевских процессов. Исходным является соотношение (30) из [1], представленное в виде:

$$\Psi_{\bar{H}} = \frac{q^{\text{trap}}}{q^{\text{sorb}}(t_c)} = 1 - \frac{q_a^{\text{desorb}}(t; t_c)}{q_c^{\text{sorb}}(t_c)}, \quad (7)$$

где q_c^{sorb} и q_a^{desorb} — удельные заряды, отвечающие процессам сорбции и десорбции \bar{H} соответственно. Оказалось, что доля заряда q^{trap} , отвечающая необратимой сорбции атомарного водорода в палладии и его сплавах, действительно не превышает 12% (табл. 3), что соответствует допущению, используемому в теоретической модели [1].

Таблица 3. Параметр диффузионной проницаемости по данным об анодной экстракции \bar{H} , а также эффективность процесса сорбции водорода в металле

X_{Pd} , ат.%	$K_D \cdot 10^9$, моль/см ² с ^{1/2}			$i_a(0)$, мА/см ²	$\Psi_{\bar{H}}$, %
	$i_a \sim t$ ($t_c = 10$ с)	$q_a \sim t$ ($t_c = 10$ с)	$q_a \sim t_c$ ($t = 100$ с)		
100	50.9±11.9	39.3±15.0	24.1±12.6	1.51±1.03	7.5±3.4
80	$\frac{22.1 \pm 10.4}{50.0 \pm 17.4}$	$\frac{29.6 \pm 17.5}{46.7 \pm 13.2}$	$\frac{10.7 \pm 4.16}{13.6 \pm 0.47}$	$\frac{0.64 \pm 0.55}{0.63 \pm 0.21}$	$\frac{11.0 \pm 2.7}{7.1 \pm 2.1}$
	$\frac{12.6 \pm 4.7}{5.89 \pm 2.20}$	$\frac{10.7 \pm 3.92}{5.82 \pm 2.90}$	$\frac{6.81 \pm 2.10}{1.42 \pm 0.42}$	$\frac{0.50 \pm 0.37}{0.21 \pm 0.08}$	$\frac{11.6 \pm 4.2}{11.5 \pm 2.2}$
50	$\frac{4.17 \pm 0.85}{4.22 \pm 2.31}$	$\frac{2.69 \pm 1.02}{3.28 \pm 1.47}$	$\frac{2.05 \pm 0.69}{1.90 \pm 0.94}$	$\frac{0.17 \pm 0.08}{0.18 \pm 0.17}$	$\frac{6.1 \pm 2.8}{9.7 \pm 4.1}$
	$\frac{3.10 \pm 1.56}{1.71 \pm 1.17}$	$\frac{1.68 \pm 1.25}{1.48 \pm 0.84}$	$\frac{1.52 \pm 1.31}{1.35 \pm 0.65}$	$\frac{0.07 \pm 0.06}{0.12 \pm 0.07}$	$\frac{5.7 \pm 3.8}{8.2 \pm 3.4}$
30	$\frac{4.06 \pm 1.18}{9.05 \pm 2.62}$	$\frac{3.49 \pm 1.13}{9.19 \pm 2.38}$	$\frac{2.09 \pm 0.73}{6.73 \pm 2.29}$	$\frac{0.11 \pm 0.05}{0.23 \pm 0.09}$	$\frac{9.7 \pm 3.6}{10.1 \pm 1.6}$

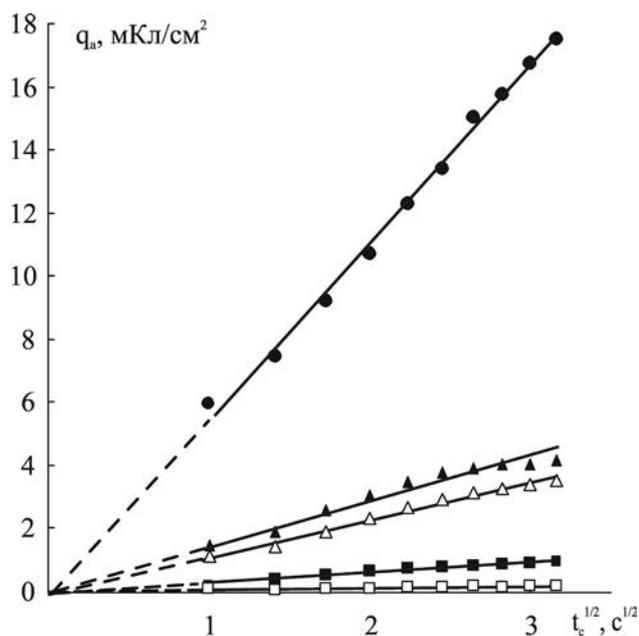


Рис. 9. Заряды на этапе экстракции \bar{H} за период $t = 100$ с в функции времени катодного накопления при $E_c = -0.08$ В для Pd (●), Cu80Pd (▲), Cu50Pd (■), Ag80Pd (△) и Ag50Pd (□)

Начальный, менее 1—2 с, этап процесса экстракции водорода из металлической фазы протекает, как то и предполагалось в [1], в режиме фазограничной кинетики, на что указывает линеаризация анодных хроноамперограмм (рис. 8б) в критериальных координатах $i_a - (1 - t_c/t)^{1/2}$. Обращает внимание, что за исключением палладия, анодный недиффузионный на момент $t_c = 0$, ток $i_a(0)$ для сплавов несколько меньше соответствующего катодного тока $i_c(0)$. По мере снижения X_{Pd} это различие лишь нарастает, хотя на сплавах сдвиг анодного потенциала экстракции от $E(0)$ гораздо более существенен, чем катодного потенциала инъекции; детальнее этот вопрос не обсуждался.

ВЫВОДЫ

1. Сочетание методов линейной хроновольтамперометрии, катодно/анодной потенциостатической амперометрии (в многоцикловом варианте) и хронопотенциометрии отключения катодного тока позволяет найти основные характеристики процесса наводороживания компактных металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавов с $X_{Pd} = 30—100$ ат. % на стадиях фазограничной реакции инъекции/экстракции атомарного водорода и его твердофазно-диффузионного транспорта.

2. Реакция разряда/ионизации водорода на этапе его извлечения из металлической фазы не

является строго равновесной. Она остается кинетически обратимой с анодным коэффициентом переноса заряда $\sim 0.41—0.53$, но лишь если скорость сканирования потенциала не превышает 60 мВ/с.

3. Значения начального и стационарного общего катодного тока, эффективных констант скоростей инъекции и экстракции атомарного водорода, а также константы его фазограничного равновесия, текущей (при катодном потенциале -0.08 В) и равновесной степеней заполнения поверхности, параметра диффузионной проницаемости водорода и молярной концентрации абсорбированного водорода монотонно снижаются при переходе от палладия к его сплавам с серебром и медью.

4. Влияние природы неблагородного компонента на характеристики наводороживания в тех случаях, когда оно вообще проявляется, достаточно слабое. По данным нестационарных электрохимических методов, концентрационный предел исчезновения эффекта наводороживания в сплавах систем Cu-Pd и Ag-Pd составляет ~ 30 и 40 ат. % Pd соответственно.

5. Необратимая сорбция атомарного водорода в металлургических сплавах палладия с медью и серебром при 298 К невелика, доля т. н. «ловушечного» водорода от общего количества катодно внедренного не превышает 6—12 %, почти не зависит от концентрации меди и серебра. Соответственно параметры диффузионной проницаемости атомарного водорода, найденные на этапах инъекции и экстракции для всех изученных металлических систем, практически совпадают, но лишь в случае, если различие в продолжительности этих процессов достаточно значимо.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди́на И. П. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 2. С. 172.
2. Щелыкина Г. Е., Бобринская Е. В., Введенский А. В. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 1. С. 11.
3. Крейзер И. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. и др. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1. С. 28.
4. Крейзер И. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 209.
5. Волкова Л. Е., Крейзер И. В., Овсянникова Н. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 3. С. 234.

6. Волкова Л. Е., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 2. С. 154.
7. Сирота Д. С., Пчельников А. П. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2005. Т. 41. № 2. С. 204.
8. Пчельников А. П. Дис. ... д-ра хим. наук. М., 2006. 242 с.
9. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
10. Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications. 2nd Ed. Hamilton, John Wiley and Sons, 2001. 850 p.
11. Введенский А. В. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 20.
12. Lasia A. // J. Electroanal. Chem. 2006. V. 593. № 1—2. P. 159.
13. Devanathan M. A.V., Bockris J.O`M, Mehl W. // J. Electroanal. Chem. 1959/60. V. 1. № 2. P. 143.
14. Верт Ж. Л., Твердовский И. П. // ЖФХ. 1953. Т. 28. № 2. С. 317.
15. Bacur R. V. // Surf. Coat. Technol. 1986. V. 28. № 3—4. P. 4113.
16. Early J. G. // Acta metall. 1978. V. 26. № 8. P. 1215.
17. Вике Э., Бродовский Х., Чюхнер Х. Водород в металлах. Том 2.: Прикладные аспекты / [под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля]. М.: Мир, 1981. С. 91.
18. Lukaszewski M. // J Solid State Electrochem. 2011. V. 15. P.2489.
19. Barlag H., Opara L., Zuchner H. // J. Alloys Comp. 2002. V. 330—332. P. 434.
20. Fazle Kibriaa A. K.M., Sakamoto Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 2000. V. 25. P. 853.

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.