ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2022, том 58, № 9, с. 584–595

УДК 541.138

ХОЛОДНОКАТАНЫЕ БИНАРНЫЕ СПЛАВЫ ПАЛЛАДИЯ С МЕДЬЮ И РУТЕНИЕМ: ВНЕДРЕНИЕ И ЭКСТРАКЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

© 2022 г. А. И. Федосеева[a], Н. Б. Морозова[a, *], А. И. Донцов[a, b], О. А. Козадеров[a], А. В. Введенский[a]

[a] Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, Россия

[b] Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский просп., 49, Москва, Россия

*e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 17.05.2021 г.
После доработки 02.02.2022 г.
Принята к публикации 11.03.2022 г.

Влияние отжига и химического состава сплавов палладия с медью (57 ат. % Cu) и рутением (6 ат. % Ru), полученных методом холодной прокатки, на процессы инжекции и экстракции атомарного водорода в водном растворе 0.1 М H_2SO_4 изучено методом двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии. Близкие значения параметров водородопроницаемости, найденные по катодным и анодным хроноамперограммам, свидетельствуют о низком уровне дефектности структуры сплава. Установлено, что выбор математической модели для обработки результатов хроноамперометрии определяется толщиной изучаемых образцов сплавов. Модель конечной толщины применима при условии, что толщина образцов не превышает 10 мкм. Предварительный отжиг образцов приводит к снижению водородопроницаемости и увеличению эффективных констант скоростей процессов инжекции и экстракции атомарного водорода. При этом палладиево-рутениевый сплав отличается более высокой скоростью диффузионного массопереноса, тогда как медно-палладиевый сплав характеризуется повышенными значениями кинетических параметров переноса атомарного водорода.

Ключевые слова: катодно-анодная хроноамперометрия, сплавы систем палладий–медь, палладий–рутений, холодная прокатка, β-фаза твердого раствора, ОЦК-решетка, атомарный водород, катодная инжекция, анодная экстракция, водородопроницаемость

DOI: 10.31857/S0424857022090055

ВВЕДЕНИЕ

В низкотемпературном топливном элементе с анодным катализатором на основе платины используется особо чистое водородное топливо, практически полностью лишенное примесей, которые могут сильно отравлять поверхность электрокатализаторов [1]. Перспективными материалами для изготовления мембран для глубокой очистки водорода является Pd [2, 3] и его сплавы [4–6]. Переход от чистого металлического палладия к сплавам обеспечивает более высокую водородопроницаемость, лучшую коррозионную стойкость, а также низкую стоимость мембраны. Кроме того, мембраны из палладия подвергаются охрупчиванию в ходе фильтрации газовых смесей, содержащих водород [7]. Накопление водорода с последующим образованием гидридов в объеме металла может приводить к разрушению мембранного материала, сформированного на основе Pd, поэтому для увеличения срока службы мембран проводят легирование палладия различными химическими элементами, такими как Cu, Ru, Ag, Y, Au, In [8, 9].

Наиболее высокой водородопроницаемостью обладают сплавы палладия с медью (атомная доля палладия X_{Pd} = 30–55 ат. % [10, 11]) и рутением (X_{Pd} = 87–99 ат. % [8]). В данной работе исследованы сплавы Pd–57Cu и Pd–6Ru, которые обладают оптимальной водородопроницаемостью в рамках соответствующей бинарной металлической системы. Указанные системы устойчивы к охрупчиванию, а также отравлению серой [12, 13], что немаловажно при очистке водородсодержащих газовых смесей, получаемых из углеводородного топлива. Недостатки медно-палладиевых сплавов связаны с наличием эффекта дегазации и сопряженными с ним самопроизвольными многостадийными фазовыми переходами между α- и β-твердыми растворами [14]. В свою очередь, палладиево-рутениевые сплавы устойчивы к рекристаллизации Pd [15], характеризуются незначительным уменьшением концентрации богатой

водородом β-фазы со временем, что дает им большее преимущество по сравнению с медно-палладиевыми сплавами. Отжиг изучаемых в работе образцов, полученных методом холодной прокатки, приводит к рекристаллизации сплавов, увеличению размеров зерен и уменьшению количества дефектов структуры, что в совокупности, как предполагается, способствует увеличению водородопроницаемости сплавов обеих систем [16–18].

Определение параметров водородопроницаемости исследуемых образцов в работе проводили методом двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии. Данный метод позволяет за короткий катодный полупериод, не превышающий обычно 10 с, провести инжекцию атомарного водорода вглубь металлических образцов, а за анодный полупериод – экстракцию H из объема сплава.

Цель работы: выявление роли предварительного термического отжига и химического состава сплавов Pd–57Cu и Pd–6Ru в процессах внедрения и ионизации атомарного водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы, растворы, аппаратура. Исследуемые медно-палладиевые (57 ат. % Cu) и палладиево-рутениевые (6 ат. % Ru) сплавы получены методом холодной прокатки. Толщина (L) исследуемых фольг составляла 20 и 24 мкм для Pd–Cu и 30 мкм для Pd–Ru. Последовательность изготовления образцов фольг состава Pd–57Cu и Pd–6Ru в процессе прокатки состоит из нескольких этапов[1]. Исходную заготовку слитка сплава отжигали для гомогенизации твердого раствора при температуре 1000°C в течение 5 ч в вакууме 6×10^{-3} Па. При прокатке до толщины 2 мм нагревание проводили после каждого прохода. По мере уменьшения сечения заготовки температуру нагревания снижали, на последнем проходе – до 850°C. Перепад температур в рабочей зоне печи не превышал 5°C. Холодную прокатку до 20 мкм проводили на двадцативалковом стане (с использованием валков диаметром 8 мм). Перед прокаткой полосу толщиной 100 мкм отжигали в вакууме при 850–900°C в течение 30 мин. Прокатку до толщины 20 мкм проводили с суммарной степенью обжатия 40–42% за 6 проходов с промежуточными отжигами в вакуумной печи при 900°C в течение 20–30 мин. Один из катаных образцов предварительно отжигали при 850°C (в случае Pd–Cu) и при 500°C (в случае Pd–Ru). Образцы обеих систем представляли собой твердые растворы Pd–Cu или Pd–Ru.

Контроль фазового состава проводили методом рентгеновской дифрактометрии (РД, ARL X'TRA с высокотемпературной приставкой Anton Paar HTK-1200 N (Швейцария)).

Процессы инжекции и экстракции атомарного водорода изучали с применением электрохимических методов циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в растворе 0.1 M H_2SO_4 (ос. ч.), деарированном химически чистым аргоном. Подробное описание используемых методов представлено в [19, 20]. Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата IPC-Compact. Значения потенциалов приведены по шкале стандартного водородного электрода (ст. в. э.). Плотность тока рассчитана на единицу видимой поверхности.

Наводороживание образцов проводили при катодном потенциале $E_c = -0.08$ В в течение времени, равного t_c. Затем потенциал переключали на анодное значение E_a, соответствующее (согласно предварительно полученным вольтамперограммам) ионизации атомарного водорода. Потенциал E_a поддерживали в течение не менее 500 с до выхода плотности тока на стационарное значение i_a^∞. Далее процедуру повторяли с другим значением параметра t_c, последовательно изменяя продолжительность наводороживания от 1 до 10 с. Это исключало возможность образования гидрида палладия, поскольку отношение H/Pd в данных условиях в исследуемых образцах не превышало 0.022.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Обработку электрохимических данных проводили в рамках математических моделей, описывающих процессы инжекции и экстракции атомарного водорода. Использование модели конечной толщины характерно для тонких металлических образцов толщиной L [20]. За время наводороживания, не превышающее 10 с, атомы H успевают проделать путь вглубь образца, равный или превышающий L. Общее уравнение, описывающее катодный спад тока в режиме смешанной диффузионно-фазограничной кинетики, имеет вид:

$$i_c(t;\eta^c) = i_c^\infty(\eta^c) + \frac{F\bar{k}\left[c_H^s(\eta^c) - c_H^e\right]}{\left(1+\frac{\bar{k}L}{2D_H}\right)} e^{-\frac{\bar{k}t}{\left(1+\frac{\bar{k}L}{2D_H}\right)L}}. \quad (1)$$

После ряда преобразований и с учетом, что $\left(\bar{k}L/2D_H\right) \ll 1$, когда значительно заторможен процесс внедрения водорода в пленку:

$$i_c(t;\eta^c) = i_c^\infty(\eta^c) + F\bar{k}\left[c_H^s(\eta^c) - c_H^e\right] e^{-\frac{\bar{k}t}{L}}, \quad (2)$$

[1] Изготовление образцов сплавов палладия проведено в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова.

тогда как при $\left(\bar{k}L/2D_{\text{H}}\right) \gg 1$ кинетика инжекции атомарного водорода диффузионная:

$$\ln\left[i_{\text{c}}(t;\eta^{\text{c}}) - i_{\text{c}}^{\infty}(\eta^{\text{c}})\right] = \\ = \ln\left[\frac{2FD_{\text{H}}}{L}\left[c_{\bar{\text{H}}}^{\text{s}}(\eta^{\text{c}}) - c_{\bar{\text{H}}}^{\text{e}}\right]\right] - \frac{2D_{\text{H}}t}{L^2}. \quad (3)$$

Здесь D – коэффициент диффузии атомарного водорода в твердой фазе, далее обозначаемого как $\bar{\text{H}}$, $\bar{k}$ – эффективная константа скорости экстракции атомарного водорода, $\Delta c_{\bar{\text{H}}} = \left[c_{\bar{\text{H}}}^{\text{s}}(\eta^{\text{c}}) - c_{\bar{\text{H}}}^{\text{e}}\right]$ – изменение концентрации $\bar{\text{H}}$, где $c_{\bar{\text{H}}}^{\text{s}}$ – молярная концентрация $\bar{\text{H}}$ в приповерхностном слое пленки, а $c_{\bar{\text{H}}}^{\text{e}}$ – его равновесная концентрация в пленке. По величине отрезка, отсекаемого на оси ординат (a), рассчитывали $\Delta c_{\bar{\text{H}}} = \frac{\text{e}^{a}}{F\bar{k}}$, а из наклона линейных зависимостей (b) с привлечением (2) и (3) вычисляли значения $\bar{k} = bL$ и $D_{\text{H}} = \frac{bL^2}{2}$.

Расчет эффективной константы фазограничного равновесия брутто-процесса сорбции K и эффективной константы скорости инжекции атомарного водорода $\vec{k}$ проводили по формулам (4) и (5) соответственно:

$$K = \frac{K_{\text{D}}(\eta_{\text{c}})}{D_{\text{H}}^{1/2}\left[\Theta_{\bar{\text{H}}}(\eta^{\text{c}}) - \Theta_{\bar{\text{H}}}^{\text{e}}\right]}, \quad (4)$$

$$K = \vec{k}/\bar{k}. \quad (5)$$

Здесь $\Theta_{\bar{\text{H}}}(\eta^{\text{c}})$ – степень заполнения внешней поверхности пленки атомарным водородом при катодном перенапряжении η^{c}, $\Theta_{\bar{\text{H}}}^{\text{e}}$ – равновесная степень заполнения поверхности пленки, $K_{\text{D}}(\eta_{\text{c}}) = D_{\text{H}}^{1/2}\Delta c_{\bar{\text{H}}}$ – коэффициент водородопроницаемости, представляющий собой комплексный параметр. Величину $\left[\Theta_{\bar{\text{H}}}(\eta^{\text{c}}) - \Theta_{\bar{\text{H}}}^{\text{e}}\right]$ определяли независимым способом из экспериментов по спаду потенциала после прекращения гальваностатической катодной поляризации [21].

Общее уравнение, описывающее полный анодный спад тока экстракции атомарного водорода, имеет вид:

$$i_{\text{a}}(t) = i_{\text{a}}^{\infty} + \frac{2FD_{\text{H}}}{L}\left[c_{\bar{\text{H}}}^{\text{s}}(\eta^{\text{c}}) - c_{\bar{\text{H}}}^{\text{e}}\right]\times \\ \times\left(\text{e}^{-\frac{\pi^2 D_{\text{H}}(t-t_{\text{c}})}{4L^2}} - \text{e}^{-\frac{\pi^2 D_{\text{H}}(2t-t_{\text{c}})}{4L^2}}\right). \quad (6)$$

При достаточно заметных значениях t, сопоставимых с t_{c}, для нахождения D_{H} используется упрощенное уравнение:

$$\ln\left(\frac{i_{\text{a}}(t) - i_{\text{a}}^{\infty}}{i_{\text{a}}(t_{\text{c}}) - i_{\text{a}}^{\infty}}\right) \approx -\frac{\pi^2 D_{\text{H}}(t - t_{\text{c}})}{4L^2}. \quad (7)$$

Далее, с использованием полученного по (7) значения D_{H}, проводится графическая линеаризация полного уравнения (6), представленного в виде:

$$\ln\left[i_{\text{a}}(t) - i_{\text{a}}^{\infty}\right] = \ln\left(\frac{2FD_{\text{H}}}{L}\left[c_{\bar{\text{H}}}^{\text{s}}(\eta^{\text{c}}) - c_{\bar{\text{H}}}^{\text{e}}\right]\right) + \\ + \ln\left(\text{e}^{-\frac{\pi^2 D_{\text{H}}(t-t_{\text{c}})}{4L^2}} - \text{e}^{-\frac{\pi^2 D_{\text{H}}(2t-t_{\text{c}})}{4L^2}}\right). \quad (8)$$

Применение модели полубесконечной толщины характерно уже для металлических образцов, линейный размер которых $L \gg (2Dt)^{1/2}$ [21]. При этом полный катодный спад тока описывается уравнением

$$i_{\text{c}}(t) = i_{\text{c}}^{\infty} + F\bar{k}\left(c_{\bar{\text{H}}}^{\text{s}}(\eta_{\text{c}}) - c_{\bar{\text{H}}}^{\text{e}}\right)\exp\left(\frac{\bar{k}^2 t}{D_{\text{H}}}\right)\text{erfc}\frac{\bar{k}t^{1/2}}{D_{\text{H}}^{1/2}}, \quad (9)$$

согласно которому i_{c},t-кривые имеют два линейных участка, один из которых соответствует области малых времен (0–3 с), когда $\frac{\bar{k}t^{1/2}}{D_{\text{H}}^{1/2}} \ll 1$, и отвечает области фазограничной кинетики

$$i_{\text{c}}(t) = i_{\text{c}}(0) - F\bar{k}\left[c_{\bar{\text{H}}}^{\text{s}}(\eta_{\text{c}}) - c_{\bar{\text{H}}}^{\text{e}}\right]\frac{2\bar{k}t^{1/2}}{\pi^{1/2}D_{\text{H}}^{1/2}}, \quad (10)$$

а второй – области диффузионной кинетики при t = 4–10 с, когда $\frac{\bar{k}t^{1/2}}{D_{\text{H}}^{1/2}} \gg 1$, и уравнение (9) преобразуется в

$$i_{\text{c}}(t) = i_{\text{c}}^{\infty} + \frac{FK_{\text{D}}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}. \quad (11)$$

Анодный спад тока ступенчатых хроноамперограмм в рамках модели полубесконечной толщины описывается уравнением

$$i_{\text{a}}(\tau) = i_{\text{a}}^{\infty} - \frac{F\left[c_{\bar{\text{H}}}^{\text{s}}(\eta_{\text{c}}) - c_{\bar{\text{H}}}^{\text{e}}\right]}{\pi^{1/2}t^{1/2}}D_{\text{H}}^{1/2}\left(1 - \frac{\bar{k}\pi^{1/2}t^{1/2}}{D_{\text{H}}^{1/2}}\right)\times \\ \times\exp\frac{\bar{k}^2\tau}{D_{\text{H}}}\text{erfc}\frac{\bar{k}\tau}{D_{\text{H}}^{1/2}}, \quad (12)$$

согласно которому i_{a},t-кривые линеаризуются в координатах i_{a}–$[1/(t - t_{\text{c}})^{1/2} - 1/t^{1/2}]$. Как и для случая модели конечной толщины, в силу более сложного теоретического решения уравнений, рассмотрен только случай смешанной твердофаз-

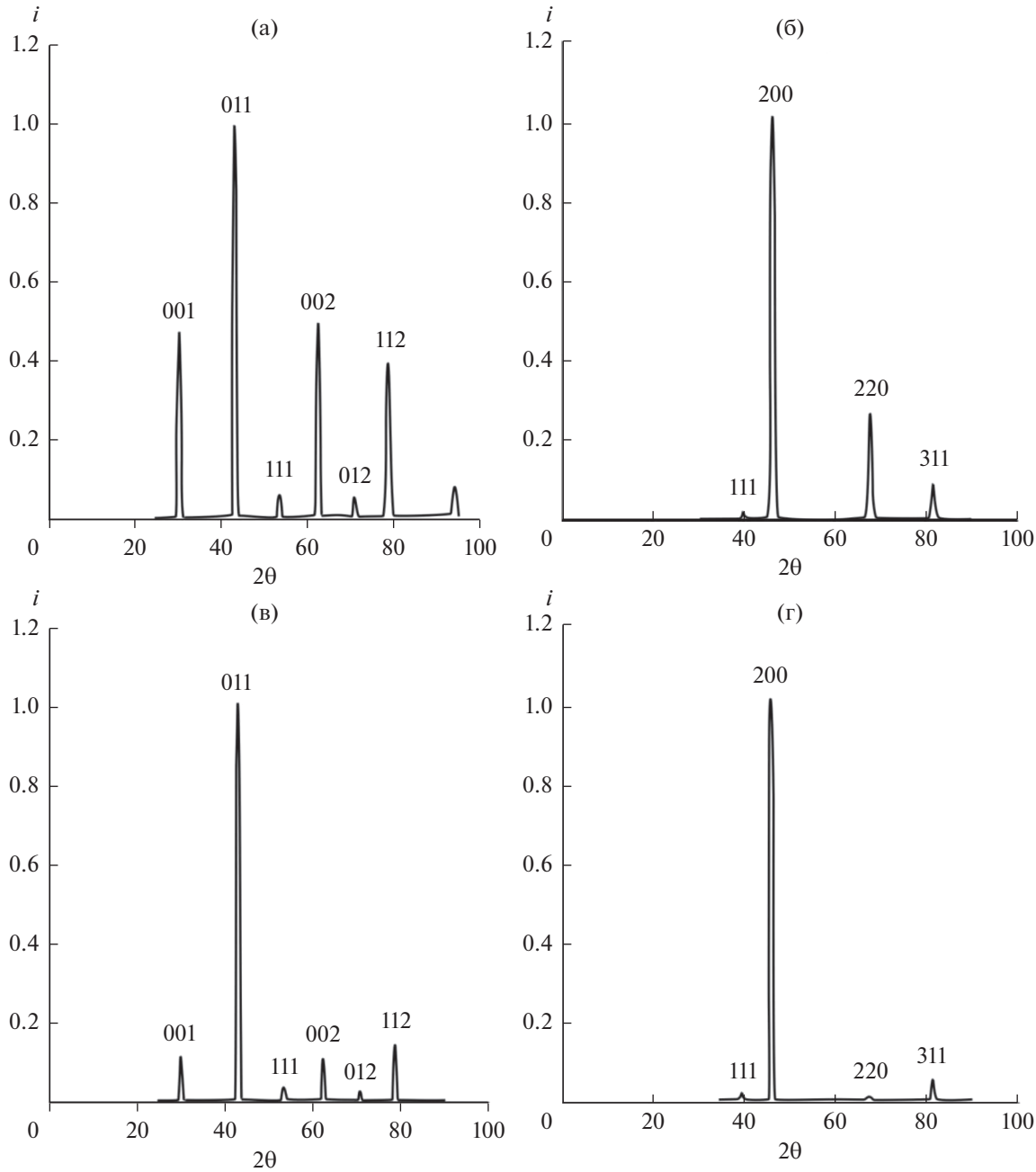

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы, полученные на сплавах Pd–57Cu (а, в) и Pd–6Ru (б, г) без предварительного отжига (а, б) и после отжига (в, г).

но-диффузионной кинетики, реализующийся при больших временах

$$i_{\mathrm{a}}(\tau) = i_{\mathrm{a}}^{\infty} - \frac{FK_{\mathrm{D}}}{\pi^{1/2}}\left(\frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}}\right). \quad (13)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав сплавов палладия

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов до и после отжига. Образцы обоих сплавов имеют однофазную структуру: β-фаза твердого раствора Pd–57Cu со структурой типа CsCl (a = 0.296 ± ± 0.001 нм) и α-твердый раствор Pd–6Ru с ГЦК структурой (a = 0.387 ± 0.001 нм) [22]. Для твердого раствора Pd–57Cu характерна аксиальная текстура [011], а для Pd–6Ru – [200].

В процессе отжига для образцов обоих сплавов происходит собирательная рекристаллизация и совершенствование структуры, о чем свидетельствует усиление текстуры [011] и [200] для твердо-

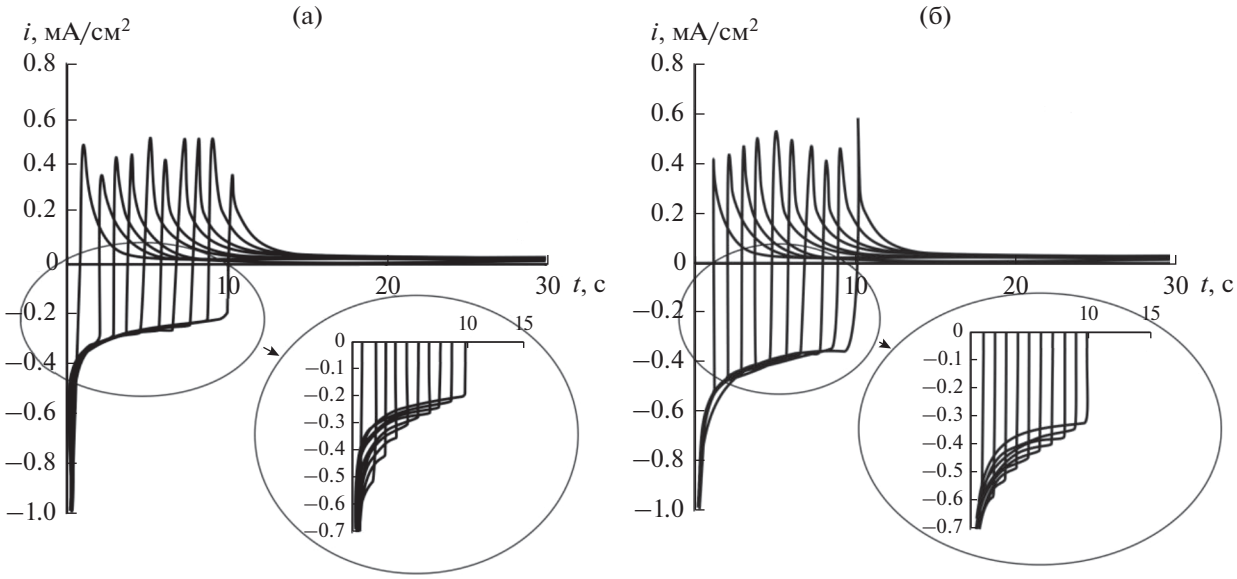

Рис. 2. Ступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы для катаных образцов сплава Pd–57Cu: а – без предварительного отжига; б – после предварительного отжига.

го раствора Pd–57Cu и Pd–6Ru соответственно. После отжига для образцов исследуемых твердых растворов параметр решетки не изменяется.

Сплав палладия с медью (57 ат. % Cu)

Типичные хроноамперограммы, полученные на исследуемых катаных сплавах без предварительного отжига и с предварительным отжигом представлены на рис. 2.

Видно, что с увеличением времени наводороживания t_c от 1 до 10 с происходит несистематическое изменение как скорости ионизации, так и скорости выделения атомарного водорода. При этом характер анодных и катодных спадов тока на отожженных и неотожженных образцах не изменяется. Значения катодных токов для образцов с отжигом и без отжига также примерно одинаковые. Анодные токи для обоих образцов при разных t_c колеблются на уровне 0.4–0.5 мА/см^2. Необходимо отметить, что на обоих образцах анодный спад тока в течение первых нескольких секунд происходит резко, а затем более плавно. Отличительной особенностью медно-палладиевого сплава, подвергнутого отжигу, является появление воспроизводимого максимума скорости ионизации атомарного водорода при t_c = 10 с.

Для обработки полученных катодных и анодных хроноамперограмм с целью нахождения параметров водородопроницаемости могут быть использованы математические модели полубесконечной [21] или конечной толщины [23]. Выбор модели прежде всего зависит от глубины внедрения атомарного водорода в металлическую фазу при наводороживании. Согласно [24], глубина проникновения атомарного водорода за t_c = 10 с около 24 мкм. Поскольку толщина исследуемых образцов составляла 20–24 мкм, следовательно, модель электродов конечной толщины должна быть применима для расчетов параметров водородопроницаемости.

Однако значения как диффузионных (K_D, D_H, Δc_H), так и кинетических ($\vec{k}, \bar{k}$) параметров превышали на несколько порядков данные, полученные ранее для пленочных [20] и компактных электродов [19]. Различие, вероятно, связано с величиной L, которая учитывается в формулах для расчета параметров водородопроницаемости H (уравнения (1), (6)) [23]. Следовательно, математическая модель для электродов конечной толщины неприменима для описания процессов инжекции и экстракции атомарного водорода на исследуемых в работе образцах, имеющих толщину более 20 мкм. Поэтому анализ исследуемых электродов проводили как для образцов полубесконечной толщины, что позволяло использовать математическую модель, описывающую процессы, протекающие на компактных электродах [21]. Отметим, что ранее в работах [20, 21] сколь-либо обоснованной границы толщины образца для применения одной и другой модели не приведено.

Параметры водородопроницаемости получали, обрабатывая хроноамперограммы, полученные при t_c = 10 с. В соответствии с методикой, описанной в [21], катодный спад тока линеаризовали в координатах i–$t^{1/2}$ и i–$t^{-1/2}$ (рис. 3). Наличие двух линейных участков на i,t-кривых при малых ($t \le 3$ с) и при больших временах ($t \ge 4$ с)

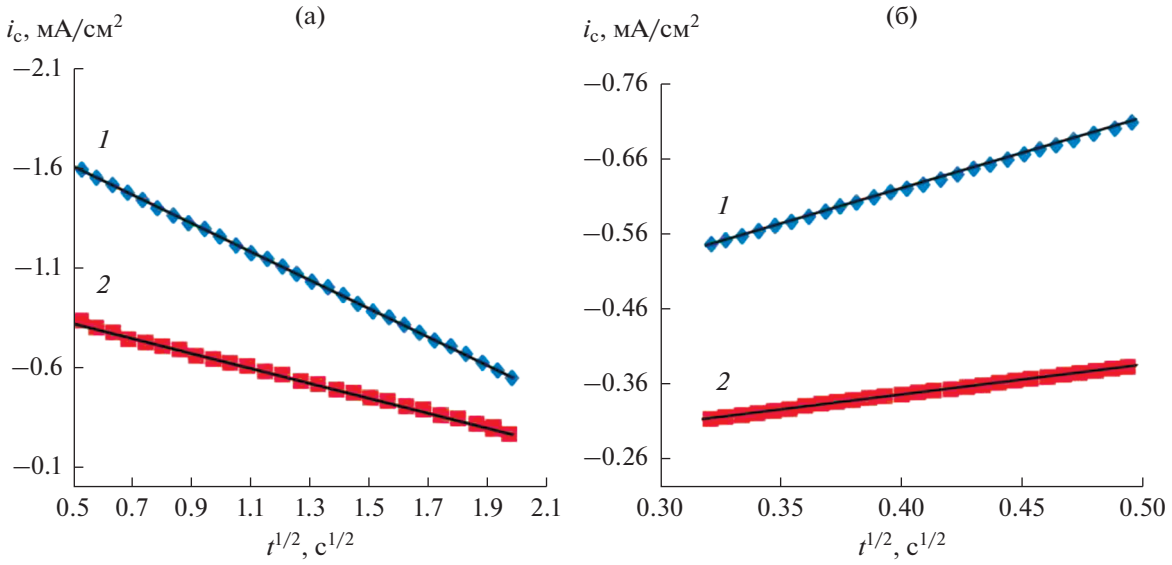

Рис. 3. Потенциостатические кривые спада катодных токов на катаных образцах Pd–57Cu (*1* – без предварительного отжига; *2* – с предварительным отжигом), линеаризованные в критериальных координатах (2)–(3) для процесса инжекции атомарного водорода при: t = 0–3 с (а), t = 4–10 с (б).

соответствует разным кинетическим режимам инжекции водорода. Можно полагать, что при малых временах процесс протекает в режиме смешанной фазогранично-диффузионной кинетики, которая со временем переходит в диффузионную. При этом отжиг медно-палладиевого сплава приводит к снижению начального катодного тока, но не влияет на характер его спада во времени.

На основе полученных данных рассчитаны параметры водородопроницаемости, а также кинетические параметры, а именно константа скорости инжекции атомарного водорода $\vec{k}$ и константа фазограничного равновесия $K = \vec{k}/\overleftarrow{k}$, представленные в табл. 1. Для различия коэффициентов водородопроницаемости, полученных при анализе катодных и анодных хроноамперограмм, обозначили их K_D^c и K_D^a соответственно.

Согласно формуле для K_D получить D_H и $\Delta c_{\overline{H}}$ раздельно не представляется возможным. Однако для оценки концентрации H в металлической фазе использовали значение коэффициента диффузии водорода в палладии $D_H(Pd) = 3 \times 10^{-7}$ см/с [25], предполагая, что коэффициент диффузии для сплавов с высоким содержанием Pd в сплаве меняется незначительно.

Значения кинетических параметров диффузионного процесса позволяют оценить влияние предварительного отжига на водородопроницаемость сплавов. Исходя из полученных результатов, можно сказать, что водородопроницаемость для предварительно отожженного образца уменьшается. Эффективные константы скоростей процессов инжекции ($\vec{k}$) и экстракции ($\overleftarrow{k}$) атомарного водорода увеличиваются. В то же время константа фазограничного равновесия после отжига сплава, наоборот, уменьшается. Эти факты позволяют предположить, что упорядочение твердой фазы после отжига способствует облегчению экстракции водорода по сравнению с инжекцией, вероятно, из-за уменьшения дефектности структуры (рис. 1). Кроме того, процесс инжекции всегда протекают труднее из-за дополнительных затрат на увеличение кристаллической решетки сплава.

Анализ анодных хроноамперограмм сплава также позволяет рассчитать водородопроницаемость инжекции и экстракции атомарного водорода. Однако из-за более сложного вида соответ-

Таблица 1. Характеристики катодной инжекции и экстракции атомарного водорода, полученные по катодным спадам тока для сплава Pd–57Cu

Образец	$K_D^c \times 10^9$, моль/(см^2 с$^{1/2}$)	$\Delta c_{\overline{H}} \times 10^5$, моль/см^3	$\vec{k} \times 10^8$, моль/(см^2 с)	$\overleftarrow{k} \times 10^4$, см/с	$K \times 10^5$, моль/см^3
Без отжига	9.68 ± 0.08	1.77 ± 0.08	1.21 ± 0.01	5.06 ± 0.01	2.47 ± 0.02
После отжига	7.96 ± 0.06	1.45 ± 0.06	1.52 ± 0.01	6.99 ± 0.02	2.23 ± 0.02

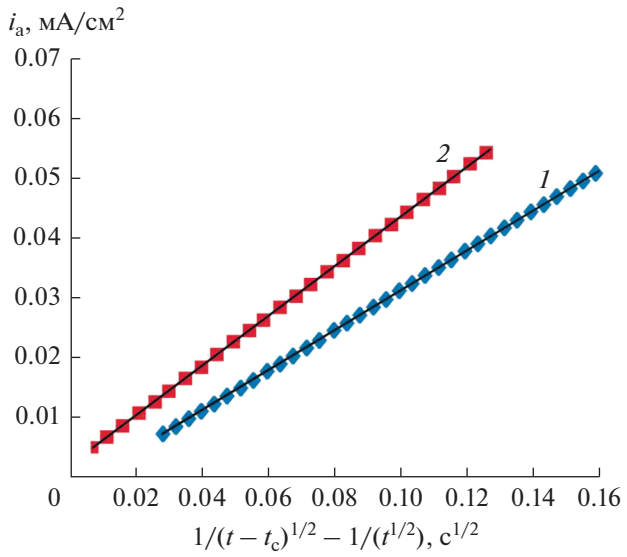

Рис. 4. Потенциостатические кривые спада анодных токов на катаных образцах Pd–57Cu (*1* – неподверженных предварительному отжигу; *2* – после отжига), линеаризованные в критериальных координатах для процесса экстракции атомарного водорода.

ствующих уравнений в работе рассмотрен только случай смешанной твердофазно-диффузионной кинетики, реализующийся при больших временах [21].

Пример линеаризации анодных спадов тока в критериальных координатах представлен на рис. 4.

Параметры процессов инжекции и экстракции атомарного водорода, найденные из полученных линейных зависимостей, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики анодной инжекции и экстракции атомарного водорода, полученные по анодным спадам тока для сплава Pd–57Cu

Pd–57Cu	$K_D^a \times 10^9$, моль/(см^2 с$^{1/2}$)	i_a^∞, мкА/см^2	$\Delta c_{\overline{H}} \times 10^5$, моль/см^3
Без отжига	6.97 ± 0.05	0.6 ± 0.1	1.27 ± 0.05
После отжига	6.13 ± 0.07	10.7 ± 0.2	1.12 ± 0.07

Как и в случае катодной инжекции, коэффициент водородопроницаемости и концентрация атомарного водорода для предварительно отожженного образца принимают более низкие значения. Однако, все полученные данные, рассчитанные по анодным спадам тока, принимают значения ниже, чем при расчете по катодным хроноамперограммам. Последнее может быть связано с тем, что часть атомарного водорода в сплаве задерживается в ловушечных дефектах структуры и за время эксперимента не успевает покинуть металлическую фазу [26].

Сплав палладия с рутением (6 ат. % Ru)

Типичные хроноамперограммы, полученные на исследуемых катаных электродах представлены на рис. 5.

Видно, что при времени наводороживания t_c от 1 до 3 с происходит постепенный рост скорости ионизации атомарного водорода, который при больших значениях t_c стабилизируется. Характер спада тока не изменяется вне зависимости от того, был ли проведен отжиг образца. Однако для неотожженного образца характерно более высокое значение катодного тока, который превышает на ~2 мА/см^2 аналогичный ток для отожженного сплава. В сравнении с медно-палладиевым сплавом скорость внедрения в случае сплава палладия с рутением намного больше. Как на неотожженном, так и на отожженном образце сплава Pd–Ru основной анодный спад тока происходит плавно, в то время как на обоих образцах Pd–Cu этот спад имеет более резкий характер и заканчивается за первые 5 с.

Анализ хроноамперограмм исследуемых Pd–Ru образцов, имеющих толщину 30 мкм, проводили с использованием математической модели полубесконечной толщины, развитой для компактных электродов [21].

Для получения параметров водородопроницаемости обрабатывали катодные и анодные спады тока аналогично Pd–Cu сплавам (табл. 3).

Как видно из полученных результатов, после термического отжига величина K_D^c, а следовательно, и водородопроницаемость сплава Pd–6Ru увеличивается. Также увеличиваются константа фазограничного равновесия, стационарный и на-

Таблица 3. Характеристики инжекции и экстракции атомарного водорода, полученные по катодным спадам тока для сплава Pd–6Ru

Pd–6Ru	$K_D^c \times 10^9$, моль/(см^2 с$^{1/2}$)	$\Delta c_{\overline{H}} \times 10^5$, моль/см^3	$\vec{k} \times 10^8$, моль/(см^2 с)	$\overleftarrow{k} \times 10^4$, см/с	$K \times 10^5$, моль/см^3
Без отжига	47.1 ± 0.3	8.6 ± 0.3	5.57 ± 0.06	3.80 ± 0.03	13.8 ± 0.1
После отжига	51.0 ± 0.5	9.3 ± 0.5	4.81 ± 0.04	3.44 ± 0.01	14.3 ± 0.1

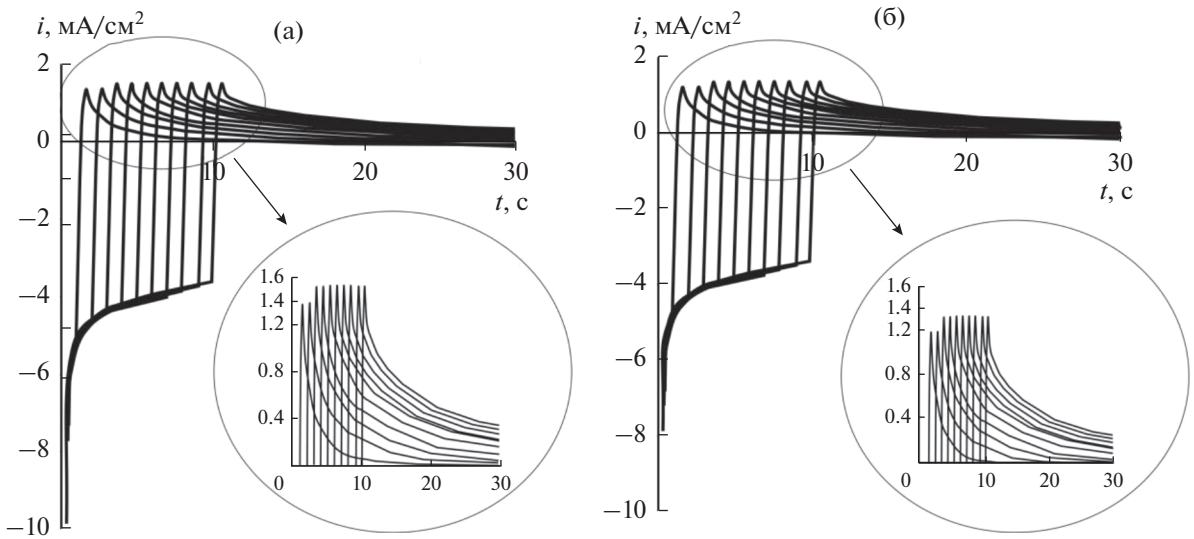

Рис. 5. Ступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы для катаных образцов состава Pd–6Ru: а – без предварительного отжига; б – после отжига.

чальный токи. В то же время эффективные константы скоростей процессов инжекции и экстракции атомарного водорода уменьшаются. При этом $\bar{k}$ снижается незначительно.

Параметры водородопроницаемости, полученные по анодным хроноамперограммам сплава Pd–6Ru, представлены в табл. 4.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что после предварительного отжига образца наблюдается повышение водородопроницаемости, концентрации атомарного водорода в сплаве и стационарного тока. Это может говорить об упорядочивании структуры, способствующей облегчению выхода атомарного водорода из металлической фазы.

Сравнение параметров водородопроницаемости сплавов Pd–57Cu и Pd–6Ru

Выбор исследуемых в работе медно-палладиевого и палладий-рутениевого сплавов обусловлен их наибольшей водородопроницаемостью среди других концентраций элементов в сплавах систем Pd–Cu и Pd–Ru [10, 27]. Исследуемые образцы были получены одним и тем же методом холодной прокатки в одинаковых условиях. Сравнение параметров водородопронциаемости Pd–57Cu и Pd–6Ru наглядно представлено в виде гистограмм на рис. 6, 7.

Сравнительный анализ показывает, что коэффициент водородопроницаемости K_D^c, рассчитанный по катодным хроноамперограммам, для сплава Pd–6Ru принимает значения в 4–5 раз большие, чем для системы Pd–57Cu. Аналогичная ситуация складывается и с другими значениями параметров водородопроницаемости. Исключением является константа скорости экстракции атомарного водорода для сплава Pd–6Ru, для которого характерны меньшие значения, чем для Pd–57Cu. Вероятно это связано с тем, что тескстура [200] сплава Pd–6Ru является более благоприятной для диффузии атомарного водорода по сравнению с текстурой [011] сплава Pd–57Cu.

Значения коэффициента водородопроницаемости K_D^a, полученные по анодным спадам тока, для сплава Pd–6Ru в 20–30 раз больше, чем для Pd–57Cu.

Таким образом, химический состав сплава оказывает определяющее влияние на кинетические характеристики процесса диффузии водорода. Легирование палладия медью изменяет параметр и тип кристаллической решетки, что приводит к уменьшению водородопроницаемости сплава Pd–57Cu по сравнению с Pd–6Ru. Как следствие, в сплавах Pd–Ru водород с более высокой скоростью способен как проникать через

Таблица 4. Характеристики инжекции и экстракции атомарного водорода, полученные по анодным спадам тока для сплава Pd–6Ru

Образец	$K_D^a \times 10^9$, моль/(см^2 с$^{1/2}$)	i_a^∞, мкА/см^2	$\Delta c_{\overline{H}} \times 10^5$, моль/см^3
Без отжига	138.8 ± 0.8	5.3 ± 0.3	25.3 ± 0.8
После отжига	178.7 ± 1.4	20.0 ± 0.3	32.6 ± 1.4

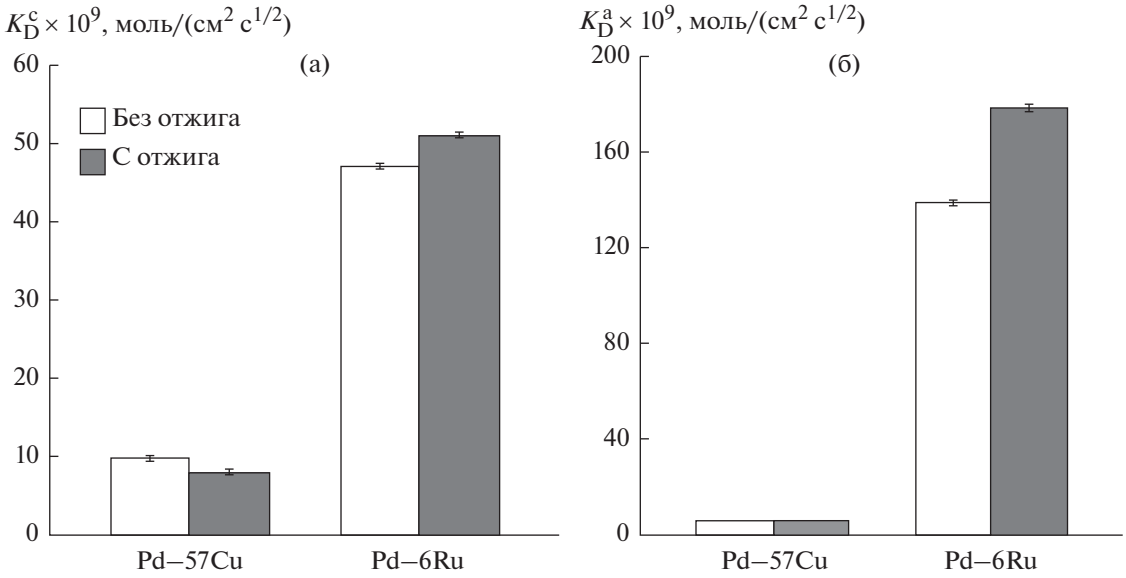

Рис. 6. Диффузионные параметры водородопроницаемости для сплавов Pd–57Cu и Pd–6Ru, полученные по катодным (а) и анодным (б) спадам тока.

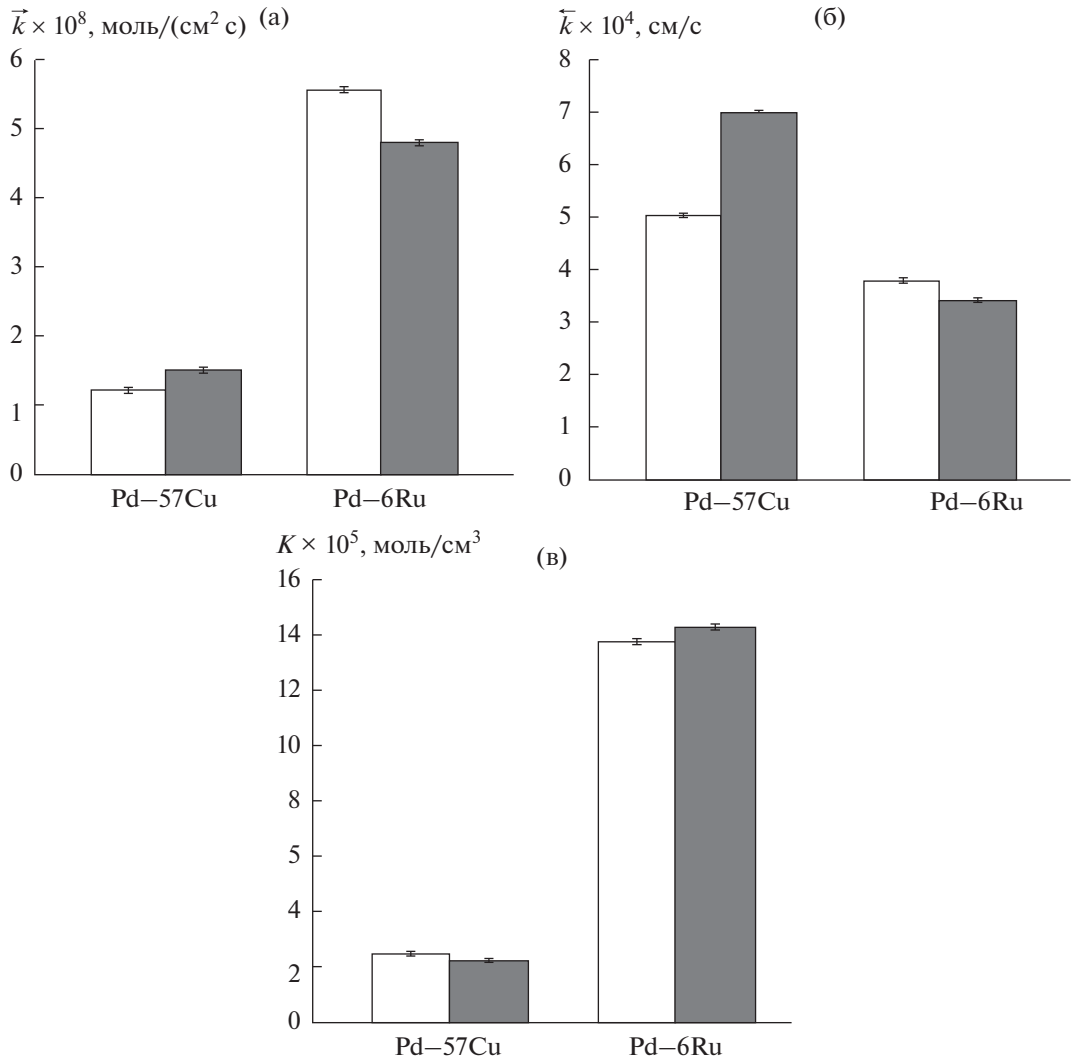

Рис. 7. Кинетические параметры водородопроницаемости для сплавов Pd–57Cu и Pd–6Ru.

межфазную границу, так и диффундировать в глубь сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлено, что в зависимости от толщины исследуемых образцов расчет параметров водородопроницаемости необходимо вести по разным математическим моделям. Для электродов с $L \leq \leq 10$ мкм применима модель электродов конечной толщины, тогда как электроды с $L > 10$ мкм адекватно описываются моделью полубесконечной толщины.

2. Водородопроницаемость сплава Pd–57Cu уменьшается после предварительного отжига, в то время как эффективные константы скоростей процессов инжекции и экстракции атомарного водорода, наоборот, увеличиваются.

3. Параметры водородопроницаемости сплава Pd–57Cu, рассчитанные по катодным и анодным спадам тока, незначительно отличаются (на 23–28%), что косвенно указывает на низкую дефектность структуры сплава. На сплаве же Pd–6Ru аналогичные параметры, полученные по анодным спадам тока, заметно (в 3–3.5 раза) выше, чем, полученные по катодным хроноамперограммам.

4. Предварительный отжиг сплава Pd–6Ru приводит к увеличению диффузионных параметров переноса атомарного водорода, однако для отожженного образца Pd–57Cu характерно увеличение кинетических параметров данного процесса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00232).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич, М.Р., Ротенберг, З.А., Загудаева, Н.М., Эренбург, М.Р., Богдановская, В.А. Спектроскопия электрохимического импеданса реакции ионизации водорода в газовых смесях, содержащих CO_2, на Pt, Pd и PdRu катализаторах в 0.5 М растворе H_2SO_4. *Международ. науч. журн. Альтернатив. энергетика и экология*. 2007. Т. 2. С. 118. [Tarasevich, M.R., Rotenberg, Z.A., Zagudaeva, N.M., Erenburg, M.R., and Bogdanovskaya, V.A., Electrochemical impedance spectroscopy of the hydrogen ionization reaction in gas mixtures containing CO_2 on Pt, Pd and PdRu catalysts in 0.5 M H_2SO_4 solution, *Mezhdunarodnyiy nauchnyiy zhurnal Alternativnaya energetika i ekologiya* (in Russian), 2007, vol. 2, p. 118.]

2. Шигаров, А.Б., Мещеряков, В.Д., Кириллов, В.А. Применение Pd-мембран в каталитических реакторах парового риформинга метана для производства чистого водорода. *Теорет. основы хим. технологии*. 2011. Т. 45. № 5. С. 504. [Shigarov, A.B., Mescheryakov, V.D., and Kirillov, V.A., Application of Pd Membranes in Catalytic Reactors of Steam Methane Reforming for the Production of Pure Hydrogen, *Teoreticheskie osnovyi himicheskoy tehnologii* (in Russian), 2011, vol. 45, no. 5, p. 504.]

3. Fernandez, E., Helmi, A., Medrano, J.A., Coenen, K., Arratibel, A., Melendez, J., de Nooijer, N.C.A., Spallina, V., Viviente, J.L., Zuniga, J., van Sint Annaland, M., Pacheco Tanaka, D.A., and Gallucci, F., Palladium based membranes and membrane reactors for hydrogen production and purification: An overview of research activities at Tecnalia and TU/e, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 13763. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.067

4. Словецкий, Д.И., Чистов, Е.М., Рошан, Н.Р. Производство чистого водорода. *Международ. науч. журн. Альтернативная энергетика и экология*. 2004. Т. 1. С. 43. [Slovetskiy, D.I., Chistov, E.M., and Roshan, N.R., Pure hydrogen production, *Mezhdunarodnyiy nauchnyiy zhurnal Alternativnaya energetika i ekologiya* (in Russian), 2004, vol. 1, p. 43.]

5. Rahimpour, M.R., Samimia, F., Tohidian, T., and Mohebi, S., Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review, *J. Chemical Engineering and Processing,* 2017, vol. 121, p. 24. https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.021

6. Сипатов, И.С., Сидоров, Н.И., Пастухов, Э.А., Востряков, А.А. Перспективные технологии и материалы для получения особо чистого водорода. *Проблемы недропользования*. 2015. Т. 3. С. 86. [Sipatov, I.S., Sidorov, N.I., Pastuhov, E.A., and Vostryakov, A.A., Advanced technologies and materials for producing ultrapure hydrogen, *Problemyi nedropolzovaniya* (in Russian), 2015, vol. 3, p. 86.]

7. Феоктистова, А.М., Халилов, Э.А., Мавров, В.А., Чистов, Е.М., Алехина, М.Б. Определение влияния разогрева в разных средах на работоспособность мембран из сплава на основе палладия. *Успехи в химии и хим. технологии*. 2008. Т. 22. № 10. С. 16. [Feoktistova, A.M., Halilov, E.A., Mavrov, V.A., Chistov, E.M., and Alehina, M.B., Determination of the effect of heating in different media on the performance of membranes made of palladium-based alloy, *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii* (in Russian), 2008, vol. 22, no. 10, p. 16.]

8. Burkhanov, G.S., Gorina, N.B., Kolchugina, N.B., Roshan, N.R., Slovetsky, D.I., and Chistov, E.M., Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures, *Platinum Metals Rev*, 2011, vol. 55, no. 1, p. 3.

9. Авдюхина, В.М., Бурханов, Г.С., Назмутдинов, А.З., Рошан, Н.Р. Индуцированные водородом и вакансиями структурные и фазовые превращения в фольгах сплава Pd–Ru. *Перспективные материалы*. 2011. Т. 11. С. 68. [Avdyuhina, V.M., Burhanov, G.S., Nazmutdinov, A.Z., and Roshan, N.R., Hydrogen and Vacancy Induced Structural and Phase Transformations in Pd–Ru Alloy Foils, *Perspektivnyie materialyi* (in Russian), 2011, vol. 11, p. 68.]

10. Morreale, B.D., Ciocco, M.V., Howard, B.H., Killmeyer, R.P., Cugini, A.V., and Enick, R.M., Effect of hydrogen-sulfide on the hydrogen permeance of palladium–copper alloys at elevated temperatures, *J. Membrane Science*, 2004, vol. 241, p. 219. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.04.033

11. Sharma, R. and Sharma, Y., Hydrogen permeance studies in ordered ternary Cu–Pd alloys, *J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 14885. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.016

12. Allemand, M., Martin, M.H., Reyter, D., Roué, L., Guay, D., Andrei, C., and Botton, G.A., Synthesis of Cu–Pd alloy thin films by co-electrodeposition, *J. Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 7397. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.052

13. Zhang, K. and Way, J.D., Palladium-copper membranes for hydrogen separation, *Separation and Purification Technol.*, 2017, vol. 186, p. 39. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.039

14. Авдюхина, В.М., Ревкевич, Г.П., Кацнельсон, А.А. Характер структурных превращений в водородсодержащих сплавах на основе палладия. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2006. Т. 12. С. 15. [Avdyuhina, V.M., Revkevich, G.P., and Katsnelson, A.A., The nature of structural transformations in hydrogen-containing palladium-based alloys, *Poverhnost. Rentgenovskie, sinhrotronnyie i neytronnyie issledovaniya* (in Russian), 2006, vol. 12, p. 15.]

15. Abu El Hawa, H.W., Paglieri, S.N., Morris, C.C., Harale, A., and Douglas Way, J., Application of a Pd–Ru composite membrane to hydrogen production in a high temperature membrane reactor, *Separation and Purification Technology*, 2015, vol. 147, p. 388. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.005

16. Decaux, C., Ngameni, R., Solas, D., Grigoriev, S., and Millet, P., Time and frequency domain analysis of hydrogen permeation across PdCu metallic membranes for hydrogen purification, *J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 10, p. 4883. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.100

17. Volodin, A.A., Wan, Ch., Denys, R.V., Tsirlina, G.A., Tarasov, B.P., Fichtner, M., Ulmer, U., Yu, Y., Nwakwuo, C.C., and Yartys, V.A., Phase-structural transformations in a metal hydride battery anode $La_{1.5}Nd_{0.5}MgNi_9$ alloy and its electrochemical performance, *Int. J.Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, no. 23, p. 9954. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.089

18. Wijayanti, I.D., Denys, R., Suwarno, Volodin, A.A., Lototsky, M.V., Guzik, M.N., Nei, J., Young, K., Rowen, H.J., and Yartys, V., Hydrides of Laves type Ti–Zr alloys with enhanced H storage capacity as advanced metal hydride battery anodes, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 828, p. 154354. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154354

19. Морозова, Н.Б., Введенский, А.В., Бередина, И.П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. II. Экспериментальные данные. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 1. С. 72. [Morozova, N.B., Vvedenskiy, A.V., and Beredina, I.P., Phase-boundary exchange and unsteady diffusion of atomic hydrogen in Cu–Pd and Ag–Pd alloys. II. Experimental data, *Fizikohimiya poverhnosti i zaschita materialov* (in Russian), 2015, vol. 51, no. 1, p. 72.] https://doi.org/10.7868/S004418561501009X

20. Морозова, Н.Б., Введенский, А.В., Максименко, А.А., Донцов, И.А. Тонкослойная многоцикловая катодно-анодная хроноамперометрия процессов инжекции/экстракции атомарного водорода в металл с учетом стадии фазограничного обмена. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 395. [Morozova, N.B., Vvedenskiy, A.V., Maksimenko, A.A., and Dontsov, A.I., Thin Layer Multicycle Cathodic-Anodic Chronoamperometry of Atomic Hydrogen Injection–Extraction into Metals with Regard to the Stage of Phase Boundary Exchange, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 344.] https://doi.org/10.7868/S0424857018040023

21. Морозова, Н.Б., Введенский, А.В., Бередина, 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. Т. 50. № 6. С. 573. [Morozova, N.B., Vvedenskiy, A.V., and Beredina, I.P., Phase-boundary exchange and unsteady diffusion of atomic hydrogen in Cu–Pd and Ag–Pd alloys. I. Analysis of the model, *Fizikohimiya poverhnosti i zaschita materialov* (in Russian), 2014, vol. 50, no. 6, p. 573.] https://doi.org/10.7868/S0044185614060138

22. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник*: В 3 т.: Т.3. Кн. I. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева., М.: Машиностроение, 2001. С. 813. [*State diagrams of binary metal systems:Directory:* V. 3. B. I. / Ed. by Lyakishev, N.P. (in Russian), Moscow: Mashinostroenie, 2001. p. 813.]

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. Т. 17. № 4. С. 451. [Morozova, N.B. and Vvedenskiy, A.V., Phase-boundary exchange and unsteady diffusion of atomic hydrogen in a metal film. I. Analysis of the current transient, *Kondensirovannyie sredyi i mezhfaznyie granitsyi* (in Russian), 2015, vol. 17, no. 4, p. 451.]

24. Кобозев, Н.И., Монбланова, В.В. Исследование механизма электродиффузии водорода через палладий. *ЖФХ*. 1935. Т. VI. № 2–3. С. 308. [Kobozev, N.I. and Monblanova, V.V., Study of the mechanism of hydrogen electrodiffusion through palladium, *ZhFH* (in Russian), 1935, vol. VI, no. 2–3, p. 308.]

25. Gabrielli, C., Grand, P.P., Lasia, A., and Perrot, H., Investigation of Hydrogen Adsorption-Absorption into Thin Palladium Films: I. Theory, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 11, p. 1925. https://doi.org/10.1149/1.1797033

26. Морозова, Н.Б., Введенский, А.В. Катодная инжекция, анодная экстракция и диффузия водорода в металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах. III. Учет необратимой сорбции водорода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18. № 1. С. 81. [Morozova, N.B. and Vvedenskiy, A.V., Cathodic injection, anodic extraction and hydrogen diffusion in metallurgical Cu, Pd- and Ag, Pd-alloys. III. Accounting for irreversible sorption of hydrogen, *Kondensirovannyie sredyi i mezhfaznyie granitsyi* (in Russian), 2016, vol. 18, no. 1, p. 81.]

27. Иевлев, В.М., Максименко, А.А., Белоногов, Е.К., Канныкин, С.В., Сладкопевцев, Б.В., Бурханов, Г.С., Рошан, Н. Р., Чистов, Е.М. Ориентированная кристаллизация толстых пленок Pd–Ru в процессе магнетронного распыления мишени. *Материаловедение*. 2015. № 2. С. 37. [Ievlev, V.M., Maksimenko, A.A., Belonogov, E.K., Kannyikin, S.V., Sladkopevtsev, B.V., Burhanov G.S., Roshan, N.R., and Chistov, E.M., Oriented crystallization of thick Pd–Ru films during magnetron sputtering of a target, *Materialovedenie* (in Russian), 2015, no. 2, p. 37.]