

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.138:540+541.13

О ПРИРОДЕ ИЗБЫТОЧНОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ НАВОДОРАЖИВАНИИ ПАЛЛАДИЯ
В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

© 2019 г. Б. Ф. Ляхов¹*, Л. Н. Солодкова¹, С. В. Ващенко¹, И. И. Бардышев¹,
В. А. Котенев¹, А. Ю. Цивадзе¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия 119071 Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4

*e-mail: lyakhov.b@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.07.2018 г.

После доработки 18.07.2018 г.

Принята к публикации 26.07.2018 г.

Изучен процесс газовой выделения на предельно наводороженных палладиевых катодах ($H : Pd = 0.73$) при электролизе в растворе 1 М NaOH при комнатной температуре. Обнаружено явление самопроизвольного газовой выделения на поверхности PdH после выключения электролиза и переноса образца в бюретку с 1 М NaOH или дистиллированной водой. При этом на поверхности PdH объем самопроизвольно выделившегося газа в течение часа в растворе 1 М NaOH составляет $0.22\text{--}0.24\text{ см}^3/\text{см}^2$, а в дистиллированной воде $-0.40\text{--}0.43\text{ см}^3/\text{см}^2$. Предполагается, что самопроизвольно выделяющийся газ не является водородом, принадлежащим PdH, а является следствием кавитационного процесса.

Ключевые слова: система палладий–водород, электролитическое наводороживание, газовой выделение, кавитация

DOI: 10.1134/S0044185619020190

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что при катодной поляризации в растворах 1 М NaOH и 1 М H₂SO₄ палладий насыщается водородом до соотношения $H : Pd$ равного $0.73\text{--}0.74$ [1–3]. Это значение сохраняется в течение всего времени дальнейшего электролиза, а весь электролитический водород выделяется на поверхности Pd в газообразной форме. При погружении системы PdH ($H : Pd = 0.73$) в водные растворы CuSO₄ или AgNO₃ на поверхности PdH происходит выделение металлических Cu или Ag. При этом количество выделившегося металла точно соответствует количеству водорода – донора электронов, покинувшего систему PdH [3]. В то же время было показано, что в растворах Na₂SO₄ или NaNO₃ система PdH не проявляет каталитической активности, и долгое время водород не покидает систему PdH. Лишь через несколько суток водород начинает медленно уходить из PdH при комнатной температуре либо за счет диффузии, либо за счет реакции с растворенным в водном растворе кислородом воздуха [3].

Такое поведение системы PdH ($H : Pd = 0.73$) в различных средах является важным и интерес-

ным, и поэтому требует более тщательного изучения, что и является целью нашей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В исследованиях использовались образцы, изготовленные из отожженной холоднокатаной Pd-фольги (99.99%, Nilaco Corp.) толщиной 50 или 100 мкм с рабочей поверхностью от 3.0 до 16.0 см² в зависимости от характера исследований. Образец Pd при электролитическом наводороживании подвешивался на Pd-проволочке через отверстие в образце и был полностью погружен в электролит. Перед дозированным наводороживанием образцы Pd проходили следующую подготовку: декапирование в концентрированной HNO₃ в течение 30 с и последующий отжиг в вакууме при температуре 600°C в течение 2 ч.

Электрохимическое дозированное наводороживание проводилось в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством в 1 М растворе NaOH при плотности тока $10\text{--}50\text{ мА}/\text{см}^2$ в течение времени, необходимым до достижения определенной концентрации водорода в Pd. В настоящей работе концентрация водорода в Pd выражается атомным соотношением $H : Pd$, что для Pd,

Таблица 1. Изменение содержания водорода в Pd после электролиза во времени и в разных растворах

Исходное H/Pd	1 М NaOH		H ₂ O		Воздух
	через 1 ч	через 20 ч	через 20 ч	через 3-е сут.	через 2 ч
0.74	0.74	0.73	0.74	0.73	0

поглощающего большое количество водорода, более удобно.

Количество водорода в образцах Pd после необходимых процедур определяли вакуумным термодесорбционным методом при температуре нагрева образца 400°C и остаточном давлении 2.5×10^{-6} мм. рт. ст. С целью исключения возможных потерь водорода перенос образца из электролитической ячейки в аналитический объем вакуумной установки после прекращения электролиза, промывки и кратковременной сушки на фильтровальной бумаге осуществлялся при температуре жидкого азота [4]. В тех случаях, когда водород необходимо было определять сразу после электролиза, использовался электрохимический метод, основанный на снятии хроноамперограмм при потенциале окисления водорода в Pd $E = -350$ мВ (отн. Ag/AgCl), предварительно установленным из вольтамперограмм, снятых в 1 М NaOH [5]. Специально проведенные исследования показали, что при комнатной температуре можно достичь концентрации H : Pd = 0.73–0.74 в широком диапазоне плотностей тока и соответствующем времени электролиза. Наличие водорода в газовой фазе, выделяющегося на палладиевом электроде, при включенном и выключенном электролизе оценивалось методом комбинационного рассеяния (КР). Измерения проводились на микроскопе SENTERA (фирма Bruker).

Расчет зависимости количества водорода, проникшего в образец Pd от времени электролиза, массы Pd-образца, тока электролитического наводороживания проводился по следующей формуле:

$$t = FQm/2I\mathcal{E},$$

где t – время электролиза до достижения определенного значения F (H : Pd); Q – количество электричества, необходимое для выделения 1 г-ат. водорода, А·ч; m – масса образца Pd, в г; 2 – коэффициент, учитывающий наводороживание образца с двух сторон; I – ток электролитического наводороживания, А; \mathcal{E} – г-ат. Pd (106 г).

Для выяснения баланса между количеством поглощенного палладием водорода, а также выделяющегося на поверхности Pd в газообразной форме и количеством протекающего электричества была использована ячейка с разделенными катодным и анодным пространствами. На крышке катодного пространства была смонтирована

бюретка, сообщающаяся со стеклянным колоколом, погруженным в электролит. Палладиевый электрод помещался в электролите под колоколом, что позволяло собирать газ, выделяющийся на электроде [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены исследования изменения содержания водорода в Pd после катодного насыщения его в 1 М NaOH в зависимости от времени и условий хранения образцов. Эти исследования важны, чтобы понять насколько стабильно содержание водорода в палладии. Результаты измерения содержания водорода методом хроноамперометрии представлены в табл. 1.

Перерыв электролиза в 1 М NaOH от 1 до 20 ч не приводит к изменению H : Pd. Подобным образом ведет себя наводороженный образец при помещении его в воду – содержание водорода в палладии не меняется даже при нахождении в воде в течение нескольких суток. На воздухе водород быстро уходит из наводороженного палладия. Замечено, что при контакте с воздухом при высушивании образца PdH имеет место вспышка с разогревом образца до 900–1200°C в зависимости от толщины образца и состояния его поверхности. Вспышка длится несколько секунд, и за это время весь водород покидает PdH, сгорая в атмосфере [7].

В табл. 2 представлены результаты измеренного количества водорода при электролизе, а также количество газа, выделившегося на поверхности Pd после выключения тока. Измерения проводились 4 раза на одном и том же образце. В промежуток между измерениями образец подвергался отжигу в вакууме при 600°C.

Анализ результатов, представленных в табл. 2, показывает, что количество выделившегося водорода при электролизе соответствует количеству прошедшего через ячейку электричества. Однако, как показывает последняя графа, после отключения электролиза выделение газа продолжается. Оно наблюдается и после быстрого переноса в отдельную градуированную бюретку, заполненную 1 М NaOH, и выдерживания в ней в течение часа до прекращения выделения газа. Количество газа достигает такого же значения, как в табл. 2 – 0.22 см³ газа/см² ч. При этом следует заметить, что выделяющийся газ в начале процесса, в течение 5–10 мин, создает иллюзию кипения, а в более медленной стадии пузырьки сильно

Таблица 2. Количество водорода, выделившегося на палладию при электролизе в течение 1.5 ч в 1 М NaOH при плотности тока 10 мА/см². Поверхность образца – 5 см² с двух сторон. Вес наводороживаемого образца составлял 0.1401 г, а его толщина 46 мкм

№ по порядку	Количество Н ² , проникшего в Pd, см ³	Количество Н ² , выделившегося на поверхности Pd при электролизе, см ³	Общее количество Н ² , выделившегося при электролизе, см ³	Н : Pd	Количество газа, выделившегося после электролиза, см ³
1	5.05	26.2	31.25	0.74	1.7
2	4.9	27.1	32.0	0.74	0.8
3	5.1	25.5	30.6	0.73	1.2
4	5.0	27.6	32.6	0.75	0.8

Примечание. Среднее: 1.12 см³ или 0.22 см³/см² ч.

прилипают к поверхности PdH и растут до больших размеров. Процесс “кипения” сопровождается шумовым эффектом.

Если заменить в бюретке раствор 1 М NaOH на дистиллированную воду, то есть изменить среду, количество выделившегося газа увеличится до значений 0.41–0.42 см³/см² ч.

С целью выяснения химического состава газа (в частности, наличия в нем водорода) были проведены измерения количества водорода в образце PdH после окончания электролиза до перенесения образца в бюретку с дистиллированной водой и после окончания процесса самопроизвольного выделения газа на образце. Как показали измерения, количество водорода в образце PdH не изменилось в период от начала самопроизвольного выделения газа до его прекращения. Количество водорода в Pd в среднем для четырех образцов, согласно табл. 2, составляет 4.9 см³, как до начала, так и после конца самопроизвольного газовыделения. Это значение, казалось бы должно быть на 1.1 см³ меньше, если самопроизвольно выделяющийся газ–водород. Величина 1.1 см³ составляет 26–28% от общего количества водорода, содержащегося в PdH (Н : Pd = 0.73). А ошибки в обоих использованных аналитических методах составляют 5% для вакуумного метода и 3% для электрохимического. В самопроизвольно выделяющемся газе водород не был обнаружен и методом комбинационного рассеивания. Таким образом, в самопроизвольно выделяющемся газе за пределами электрохимической ячейки водород не был обнаружен, что выглядит необычно.

С целью выяснения природы самопроизвольного газовыделения с поверхности наводороженного Pd были проведены аналогичные исследования с использованием катодов из Pt, Ti, Fe, Ni и Cu, на которых не было обнаружено самопроизвольного газовыделения после окончания длительного электролиза в 1 М NaOH.

Возможно, природа самопроизвольного газовыделения связана с уникальным свойством Pd

легко поглощать большие количества водорода при электрохимическом наводороживании, значительно увеличивая при этом (порядка на 18–20%) свои линейные [8] и объемные [9] размеры. С целью более углубленного исследования этого явления были изучены зависимости количества самопроизвольно выделяющегося газа от толщины и площади поверхности образца, плотности тока наводороживания, количества пропущенного электричества после насыщения Pd водородом.

Установлено, что количество самопроизвольно выделяющегося газа на поверхности PdH зависит прямо пропорционально от площади образца, что говорит о том, что процесс самопроизвольного выделения газа является поверхностным процессом. Не обнаружено зависимости объема выделяемого газа от плотности тока (в пределах 1–5 А/дм²) при длительном наводороживании и от толщины образца (исследовались образцы толщиной 50 и 100 мкм).

Однако существует зависимость объема самопроизвольно выделяющегося газа от количества электричества, прошедшего через PdH после появления первых пузырьков на его поверхности через 16 мин после начала электролиза при плотности тока 10 мА/см². За это время происходит насыщение Pd водородом до значения Н : Pd = 0.66–0.68. Если в это время прервать электролиз, то газовыделение на поверхности PdH прекратится. Если же продолжить электролиз, то на катоде будет выделяться водород в количестве, определяемым плотностью тока. Однако в случае продолжительного электролиза при отключении тока газ будет продолжать выделяться в количестве, зависящим от количества электричества, прошедшего через PdH (Н : Pd = 0.66–0.68) вплоть до значения 0.01 А. ч/см². Одновременно будет увеличиваться содержание водорода в PdH с небольшим выходом по току вплоть до Н : Pd = 0.73, а также будет нарастать объем самопроизвольно выделяющегося газа (V) вплоть до значения 0.43 см³/см², после чего рост количества газа прекращается. Зависимость количества самопро-

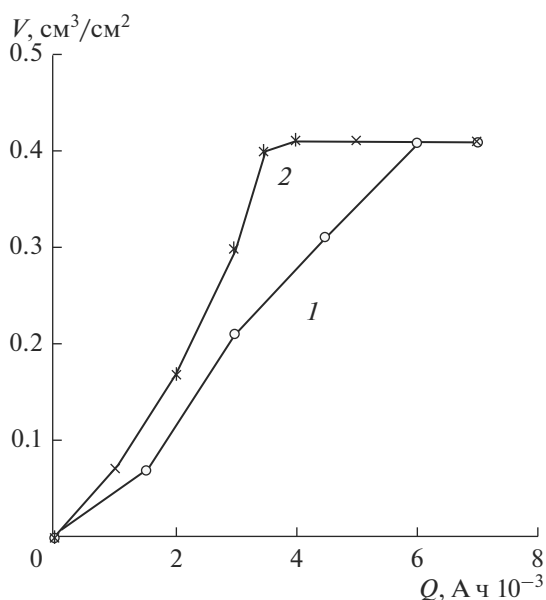


Рис. 1. Зависимость количества самопроизвольно выделившегося газа от количества электричества, прошедшего через насыщенный водородом Pd. Плотность тока: 1 – 10 мА/см²; 2 – 30 мА/см².

извольнo выделившегося газа (V) от количества электричества (Q), прошедшего через насыщенный водородом PdH, представлена на рис. 1. Из рис. 1 следует, что при протекании через насыщенный водородом PdH электричества в количестве до 0.01 А ч/см² на PdH имеет место рост количества самопроизвольно выделяемого газа до значения 0.43 см³/см². Дальнейшее увеличение Q не приводит к росту V .

Из проведенных исследований можно сделать заключение, что самопроизвольное газовыделение связано с достаточной степенью вероятности с кавитационным процессом, протекающим на границе между PdH и жидкой средой (электролит, дистиллированная вода). По всей видимости, “холодное кипение”, сопровождающееся шумовым эффектом, возникает в результате резкого снижения давления в узком пространстве между PdH и водой из-за сильного удлинения PdH при наводороживании. Возникающая разность давлений, если она становится ниже давления насыщенного водяного пара, заставляет двигаться к поверхности PdH растворенный в воде атмосферный воздух из межмолекулярного пространства, нерастворенный воздух из пузырей, кавитационные зародыши и любые другие газообразные включения, а также водяной пар, который испаряется с внутренних поверхностей образующегося пузырька. Образованный парогазовый пузырек поднимается в зону высокого давления, где пузырек “схлопывается”, пар уходит, а оставшийся газ переходит в измерительную бюретку. Поэтому мы измеряем значительно меньшее количество газа, чем

выделяется с парогазовыми пузырьками, которые мы видим и воспринимаем как “кипящую жидкость” [10, 11].

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что на поверхности предельно электролитически наводороженных в растворе 1 М NaOH палладиевых образцах (H : Pd = 0.73) имеет место явление самопроизвольного газовыделения после выключения электролиза.

2. Установлено, что самопроизвольно выделяющийся газ не является водородом.

3. Объем самопроизвольно выделившегося газа на поверхности PdH (H : Pd = 0.73) в течение часа в растворе 1 М NaOH составляет 0.22–0.24 см³/см², а в дистиллированной воде – 0.40–0.43 см³/см².

4. Высказано мнение, что явление самопроизвольно выделяющегося газа обусловлено кавитационным процессом, протекающим на границе между PdH и жидкой средой, вследствие резкого снижения давления в узком пространстве между PdH и водой из-за сильного удлинения PdH при наводороживании. Это явление проявляется в виде “холодного кипения” и сопровождающееся шумовым эффектом.

Авторы признательны Алексею Александровичу Аверину за проведение измерений методом комбинационного рассеяния на микроскопе SENTERA.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саунин Е.И., Цивадзе А.Ю. // ДАН. 2007. Т. 414. С. 640.
2. Солодкова Л.Н., Ляхов Б.Ф., Ващенко С.В. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 10. С. 22.
3. Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ващенко С.В., Бардышев И.И., Цивадзе А.Ю., Пуряева Т.П., Чернышев В.В. // ТОХТ. 2014. Т. 48. № 6. С. 645.
4. Лисицин А.С., Пармон В.Н., Дулякин В.К., Лихолобов В.А. // Росс. хим. журн. 2006. Т. L. № 4. С. 140.
5. Солодкова Л.Н., Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Цивадзе А.Ю. // ДАН. 2008. Т. 422. № 4. С. 506.
6. Ваграмян А.Т., Соловьева З.А. Методы исследования электроосаждения металлов. М.: Наука. 1960. С. 448.
7. Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Саков Д.М., Явич А.А. // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 3. С. 545.
8. Ляхов Б.Ф., Бовенко В.Н., Данилов А.И., Урин О.В., Молодкина Е.Б., Загорский В.З., Полукаров Ю.М., Кудряцев В.Н. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 5. С. 572.
9. Алефельд Г., Фелькль И. Водород в металлах. М.: Мир. 1981. Т. 1. С. 475. Т. 2. С. 430.
10. Пирсол И.С. Кавитация. М.: Мир. 2012. С. 98.
11. Смородов Е.А., Галиахметов Р.Н., Ильгамов М.А. Физика и химия кавитации. М.: Наука. С. 226.
12. Ефремова К.Д., Пильгунов В.Н. // Наука и образование МГТУ им. Н.Е. Баумана, Электрон. журн., 2016. С. 12.