

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 53.044

ТВЕРДОФАЗНАЯ ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ
ИЗ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{92}\text{Si}_6\text{B}_2$ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СРЕДЫ

© 2021 г. Т. Н. Плужникова¹, В. А. Федоров¹, Д. В. Балыбин¹, А. Д. Березнер¹*,
Ю. Л. Михлин², Д. Ю. Федотов¹

¹Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,
ул. Интернациональная, 33, Тамбов, 392000 Россия

²Институт химии и химической технологии СО РАН,
Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: a.berezner1009@gmail.com

Поступила в редакцию 19.09.2020 г.

После доработки 12.07.2021 г.

Принята к публикации 13.07.2021 г.

В работе исследована диффузия водорода из кислотного раствора через аморфный сплав-мембрану состава $\text{Fe}_{92}\text{Si}_6\text{B}_2$, протекающая в ячейке Деванатхана. Установлено, что диффузия водорода уменьшается с ростом кислотности среды, при неизменной ионной силе раствора. Обсуждены возможные варианты взаимодействия водорода с неравновесной структурой исследуемого сплава. Предложены вероятные механизмы образования оксидов на поверхности сплава, блокирующих свободное прохождение водорода сквозь мембрану, а также рассмотрена кинетика данных процессов в зависимости от изменения кислотности рабочего раствора. Отмечено незначительное изменение механических характеристик аморфного сплава $\text{Fe}_{92}\text{Si}_6\text{B}_2$ (предела прочности, микротвердости, модуля Юнга) в результате воздействия на него рабочего раствора, содержащего водород.

Ключевые слова: аморфные сплавы, водородосодержащие среды, твердотельная диффузия, микротвердость, предел прочности, оксиды железа

DOI: 10.31857/S0044185621060176

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные магнитомягкие металлические сплавы с низкой коэрцитивной силой и высокой намагниченностью интенсивно используются в качестве сердечников трансформаторов, элементов генераторов, деталей в различных датчиках [1–4] и др. При эксплуатации они могут быть подвержены действию различных естественных факторов, в частности, влиянию коррозионных и водородосодержащих сред. Известно, что коррозию и наводороживание материала практически невозможно устранить [5–7]. Коррозионные разрушения, протекающие с водородной деполяризацией (под воздействием кислых растворов), являются наиболее распространенными [8–11]. При этом аморфные металлические сплавы проявляют заметную чувствительность к охрупчивающему воздействию водорода [12].

Расширение спектра применения аморфных металлических сплавов ставит задачи по исследованию структуры и свойств этих материалов после различного рода воздействий, в частности, после выдержки в средах, ведущих к наводорожи-

ванию и коррозии. Увеличение сроков эксплуатации изделий из аморфных металлических сплавов находится в обратной зависимости от содержания в них водорода. Степень наводороживания металлических сплавов определяется диффузионной способностью водорода. Последнюю можно оценить, измеряя плотность тока диффундирующего водорода через мембрану, изготовленную из исследуемого сплава.

В связи с этим, цель работы состоит в исследовании твердофазной диффузии водорода через мембрану, изготовленную из аморфного сплава $\text{Fe}_{92}\text{Si}_6\text{B}_2$, и изменения механических характеристик такой мембраны (предела прочности, пластичности, микротвердости, модуля Юнга) после воздействия водородосодержащих растворов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При исследовании твердофазной диффузии водорода через мембрану, использовали аморфный металлический сплав на основе железа $\text{Fe}_{92}\text{Si}_6\text{B}_2$, полученный методом спиннингования. Аморти-

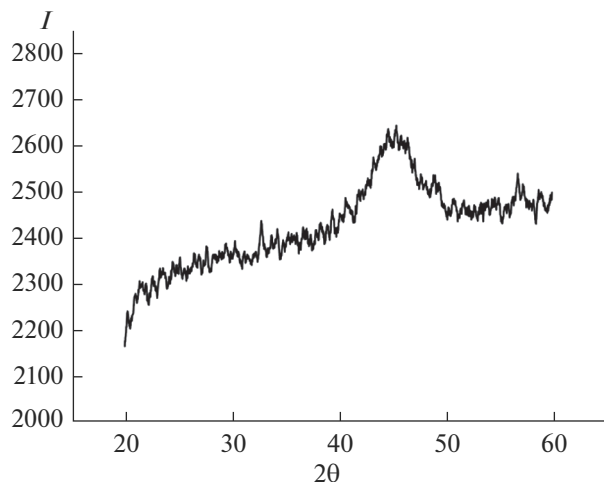
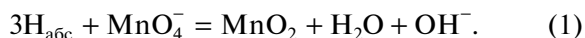


Рис. 1. Рентгенограмма аморфного сплава $\text{Fe}_{92}\text{Si}_6\text{B}_2$.

зацию сплава проверяли рентгенографическим методом на дифрактометре D2 Phaser (вид дифрактограммы сплава представлен на рис. 1). В качестве характеристики твердофазной диффузии водорода использовали интегральную плотность тока водорода (j_{H}), диффундирующего через мембрану. Мембрану с рабочей площадью $S = 3.63 \times 10^{-4} \text{ м}^2$ и толщиной $\delta = 25 \times 10^{-6} \text{ м}$ помещали в упрощенную двухкамерную ячейку Деванатхана [13] (рис. 2), изготовленную из стекла “Рухе”. В поляризационную часть ячейки (1) вводили рабочий раствор (состав раствора см. в табл. 1), а в диффузионную (2) — водный раствор 0.01 моль/л перманганата калия (KMnO_4). Продолжительность выдержки в растворе составляла 2 ч при температуре 293 К.

Диффундирующий через мембрану водород, на ее диффузионной стороне, взаимодействует с KMnO_4 , переводя его в диоксид марганца (на поверхности мембраны), по уравнению реакции:



По изменению концентрации раствора KMnO_4 , определяемой титрованием подкисленным раствором щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, согласно уравнению реакции:

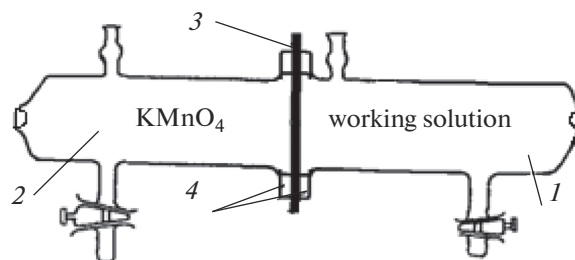
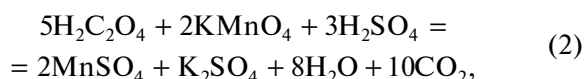


Рис. 2. Схема упрощенной ячейки Деванатхана, использованной для исследования диффузии водорода через мембрану (без внешней поляризации входной стороны мембраны): 1 — поляризационная часть ячейки, 2 — диффузионная часть ячейки, 3 — мембрана, 4 — шайба (фторопласт).

определяли концентрацию водорода, проникающего через мембрану.

Количество перманганата калия, затраченное на пассивацию поверхности металла, определяли в “холостом” опыте (т.е. без заполнения поляризационной части ячейки рабочим раствором). С учетом уравнения (2), количество вещества, прореагировавшего с KMnO_4 , равно:

$$v_{\mu}(\text{KMnO}_4) = \Delta C_n(\text{KMnO}_4)V_{\text{яч}} \times 10^{-3}/5, \quad (3)$$

где $\Delta C_n(\text{KMnO}_4)$ — изменение нормальной концентрации перманганата калия, $V_{\text{яч}}$ — объем ячейки равный $4 \times 10^{-2} \text{ л}$, C_n — нормальность.

$C_n = \frac{m}{m_3V} = \mu f_3$, для KMnO_4 : $f_3 = 1/5$ — фактор эквивалентности. Количество вещества атомарного водорода, вступившего во взаимодействие с перманганатом калия по уравнению (1), можно рассчитать по уравнению:

$$v_{\mu}(\text{H}) = 3v_{\mu}(\text{KMnO}_4). \quad (4)$$

Если молярная масса водорода $\mu(\text{H}) = 1 \text{ г/моль}$, то количество вещества численно равно массе $v(\text{H}) = m(\text{H})$. Тогда интегральная плотность тока j_{H} для, диффундирующего через мембрану, водорода может быть рассчитана согласно закону Фарадея, по формуле:

$$j_{\text{H}} = \frac{m(\text{H})F}{\mathcal{E}_{\text{H}}S\tau} [\text{А/м}^2], \quad (5)$$

в которой \mathcal{E}_{H} — молярная масса химического эквивалента, F — постоянная Фарадея, τ — продол-

Таблица 1. Состав кислых хлоридных растворов с постоянной ионной силой

Концентрация раствора и его состав		
0.1 моль/л $\text{HCl} + 0.9 \text{ М LiCl}$	0.5 моль/л $\text{HCl} + 0.5 \text{ М LiCl}$	0.99 моль/л $\text{HCl} + 0.01 \text{ М LiCl}$

жительность экспериментов в секундах, S – площадь мембраны в м^2 . Окончательно получим: $j_{\text{H}} = 885\Delta C_n (\text{KMnO}_4)$.

После проведения экспериментов по диффузии водорода, из аморфной мембраны вырезали образцы размером: $50 \times 5 \times 0.025$ мм, которые подвергали одноосному растяжению на электромеханической машине для статических испытаний – Instron-5565. Состав поверхности образцов исследовали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре SPECS с энергоанализатором RHOIBOS 150 MCD-9 (угол выхода электронов до 90°) при возбуждении монохроматизированным излучением AlK α . Энергия пропускания энергоанализатора была равна 20 эВ для обзорных спектров и 10 эВ для узких сканов. Морфологию поверхности образца оценивали посредством растрового электронного микроскопа Merlin. Микротвердость измеряли на микротвердомере РМТ-3М. Характеристику пластичности сплава определяли методом на изгиб.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой части работы исследовали зависимость величины плотности тока диффундирующего через мембрану водорода (без катодной поляризации) от концентрации рабочего раствора (рис. 3).

Из приведенной иллюстрации следует, что с ростом кислотности среды, величина j_{H} для исследуемого сплава существенно снижается. При рассмотрении процесса твердофазной диффузии атомарного водорода из водно-кислых растворов через мембрану аморфного сплава, необходимо учитывать особенности самой аморфной структуры. В частности, неоднородность активных центров поверхности у аморфных сплавов будет выше, чем у кристаллических структур, следовательно, для количественной оценки диффузии необходим поиск изотермы, соответствующей процессу адсорбции частиц из раствора. В частности, возможными изотермами адсорбции могут быть зависимости, предложенные М.И. Темкиным и А.Н. Фрумкиным [14, 15], однако для их идентификации необходимы дополнительные исследования. Полагая, что наводороживание металлических сплавов контролируется процессами твердофазной диффузии водорода, можно утверждать, что зависимость наводороживания от концентрации кислотной среды будет соответствовать зависимости для твердофазной диффузии водорода. С учетом механизмов реакции выделения водорода, интегральные схемы наводороживания можно представить в виде изображенном на рис. 4.

Кристаллическим структурам соответствует схема I: в результате деполяризации образуется

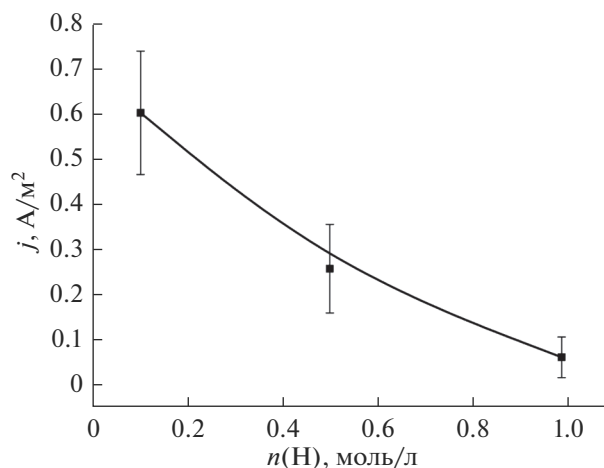


Рис. 3. Зависимость интегральной плотности диффундирующего водородного тока от концентрации водорода в рабочем растворе.

H_{ads} – адсорбированный водород, который может объединяться в молекулярный водород H_2 (схема I-а)) или переходить в абсорбированный (схема I-б)). В случае аморфных сплавов (схема II): на первом этапе происходит разряд сольватированного иона водорода, на поверхности аморфного сплава и образование надповерхностного (по отношению к обрабатываемым сторонам и объему аморфной мембраны) адсорбированного атома водорода – $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{r}}$. Затем возможны две ветви: (а) реакция рекомбинации (реакция Тафеля) с последующим процессом роста пузырька газа – нуклеацией (образование водорода 3D) [16]; реакция (б) это равновесие надповерхностного $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{r}}$ и подповерхностного $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{s}}$ атомов водорода. При этом подповерхностный водород $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{s}}$ способен переходить в абсорбированный водород $\text{H}_{\text{abs}}^{\text{v}}$, то есть в объем твердой фазы, что порождает еще две ветви реакции: (в) молизация абсорбированного водорода $\text{H}_{\text{abs}}^{\text{v}}$ в объеме твердой фазы и (г) химическое взаимодействие абсорбированного атомарного водорода $\text{H}_{\text{abs}}^{\text{v}}$ с атом-ионами металла, с образованием гидридов соответствующих металлов (MeH_x). Основной процесс в схеме II будет определяться некоторой пороговой величиной свободного объема [17] в твердой фазе. Ниже этой величины абсорбированный водород способен образовать только гидрид – в силу отсутствия достаточного пространства для молизации. В этом случае должно наблюдаться небольшое увеличение прочностных характеристик и электропроводности материала [18]. При этом непосредственное обнаружение гидридов может быть осложнено, ввиду их нестабильного поведения вне ячейки с рабо-

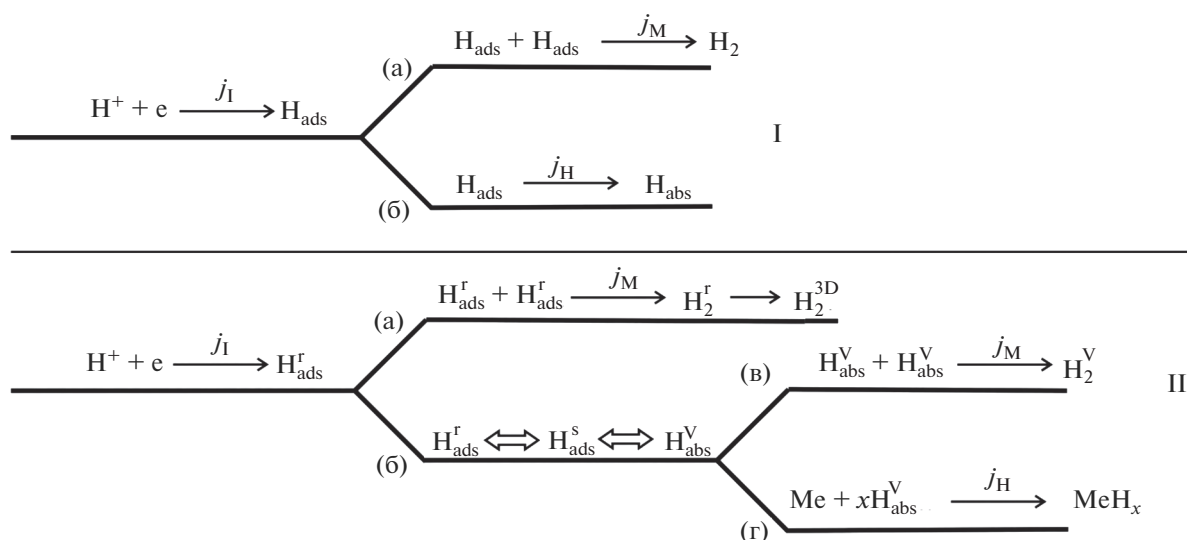


Рис. 4. Механизмы водородных реакций для твердофазной диффузии; j – плотность тока (эквивалент скорости химических реакций в электрохимической кинетике), нижний индекс при букве обозначает разновидность этой плотности тока в различных подсистемах исследуемой среды: I – плотность тока, характеризующая скорость реакции разряда; M – плотность тока, характеризующая скорость реакции рекомбинации; H – плотность тока диффузии водорода через мембрану.

чим раствором. Если величина свободного объема выше пороговой величины, то происходит процесс молизации и имеет место водородное охрупчивание материала.

Для проверки осуществимости реакций, предложенных в схемах на рис. 4, проводилось исследование поверхности исходных и обработанных аморфных мембран методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 5 представлены обзорные (survey) спектры исходного (а) и обработанного (б) образцов, в которых присутствуют линии компонентов сплава Fe, Si, а также линии кислорода и углерода (как компоненты оксидных фаз, адсорбированной воды и неизбежных углеродсодержащих загрязнений).

После обработки мембраны кислотным раствором на спектрах наблюдаются линии соединений Cl, N, C, обусловленные продуктами взаимодействия поверхности мембраны с электролитом (Cl) и атмосферой (N, C). Хлор-ион проявляется только в спектрах обработанного образца (энергии связи 199 эВ (см. рис. 5)), что позволяет предположить образование его соединения с железом (хлорид железа(II) – FeCl_2) [19], в результате прохождения реакций в ячейке Деванатхана. Кроме того, спектры указывают на различие в поверхностном составе исходного и обработанного образцов, выраженное в заметном обогащении бором и обеднении кремнием, присутствующими, в основном, в виде окисленных соединений. Наблюдается также существенное увеличение ок-

сидного железосодержащего слоя на обработанных образцах. Это подтверждается также спектрами высокого разрешения железа и кислорода (рис. 5). Так, в спектре обработанного образца линия элементного железа (707 эВ) почти исчезает, а в спектре кислорода линия O 1s с энергией связи 531.5 эВ, отвечающая гидроксидным группам, более интенсивна, чем O^{2-} (530 эВ), тогда как в исходном образце их соотношение обратное.

Детальное описание спектра железа затруднительно из-за наличия нескольких форм железа, каждая из которых обладает мультиплетной структурой [20–22]. Сопоставление спектров Fe 2p со спектрами кислорода позволяет полагать, что основным компонентом на обработанном образце является гетит FeOOH , при его отсутствии или низкой концентрации в исходном образце.

Таким образом, спектральный анализ позволяет обобщенно сделать вывод о том, что снижение интегрального тока диффундирующего водорода обусловлено процессами окисления металлического железа и образования на поверхности хлорида, оксидов и гидроксидов железа (в частности, FeOOH), бора и кремния. Обозначенные соединения могут блокировать доступ водорода к металлу, образуя пространственный барьер. При этом сам процесс окисления может продолжаться до полного растворения исходного образца. Образование оксидов железа, в т.ч. Fe_3O_4 и оксигидроксида FeOOH может происходить в результате реакций раствора соляной кислоты с желе-

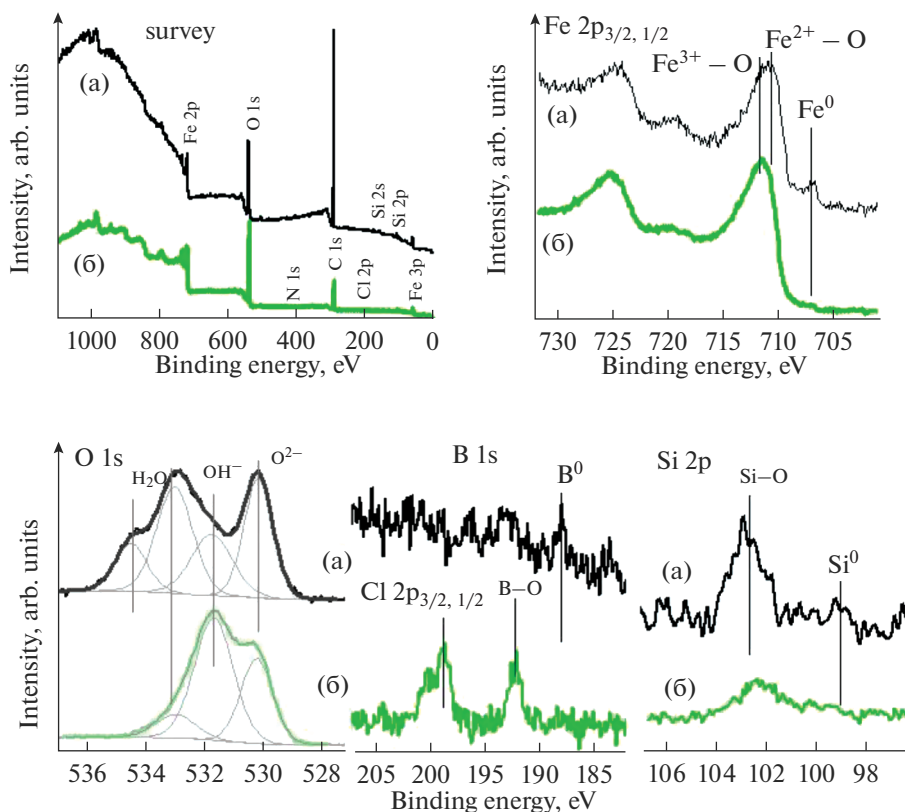


Рис. 5. Обзорные фотоэлектронные спектры и узкие сканы областей Fe 2p, O 1s, Cl 2p и B 1s и Si 2p: (а) контрольный образец (без воздействия), (б) образец, обработанный раствором с концентрацией 0.1 моль/литр HCl.

зом: $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \uparrow$, с последующим частичным гидролизом хлорида железа(II) $FeCl_2 + HON = Fe(OH)Cl + HCl$, и взаимодействием образующихся соединений железа между собой и молекулярным кислородом, растворенным в рабочем растворе: $FeCl_2 + 4Fe(OH)Cl + O_2 = Fe_3O_4 + 2FeCl_3 + 2H_2O$. Кроме того, гидролиз хлорида железа(II) может протекать совместно с доокислением железа до состояния Fe^{3+} по реакции: $4FeCl_2 + 6H_2O + O_2 = 4FeO(OH) + 8HCl$. Представленные реакции также могут быть выражены в ионном виде: $Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + 2H_{ads}$; $H_{ads} + H_{ads} = H_2 \uparrow$; $4Fe^{2+} + 6H_2O + O_2 = 4FeO(OH) + 8H^+$; $Fe^{2+} + 4Fe(OH)^+ + O_2 = Fe_3O_4 + 2Fe^{3+} + 2H_2O$; $Fe^{2+} + HON = Fe(OH)^+ + H^+$, где H_{ads} – адсорбированный водород. Как следует из представленных уравнений реакций, водород, высвобождающийся из рабочего кислотного раствора, может не только диффундировать через аморфную мембрану, но и затрачиваться на формирование поверхностных оксидов, блокирующих прохождение оставшихся свободных атомов водорода. При максимально изученной концентрации соляной кислоты реакция разряда идет с максимальной скоростью, в дальнейшем, образующийся атомарный водород образует молекулы H_2 и переходит

в газовую фазу. В этом случае весь процесс ограничивается, вероятно, стадией нуклеации газового пузырька на металлической поверхности. Этот эффект наблюдается на эксперименте. При этом активные центры поверхности могут блокироваться продуктами взаимодействия железа с рабочим раствором, поэтому процесс твердофазной диффузии протекает с незначительной скоростью, по сравнению с образованием молекулярного водорода. При уменьшении концентрации HCl, скорости процессов твердофазной диффузии и образования молекулярного водорода оказываются соизмеримы, так как не все адсорбционные центры блокированы продуктами коррозии железа. В этом случае поток диффузии водорода будет выше, чем при максимальной кислотной концентрации, в результате выравнивания скоростей параллельно протекающих процессов. Выполненный анализ химических превращений на поверхности аморфного сплава позволяет сделать заключение о правомочности процессов, представленных на рис. 4 (схема II ветвь (а) и ветви (б), (в)). Вероятность образования гидридов металлов или молизации можно косвенно подтвердить исследованиями механических свойств. Отметим, что приведенные уравнения реакций описывают предполагаемые пути

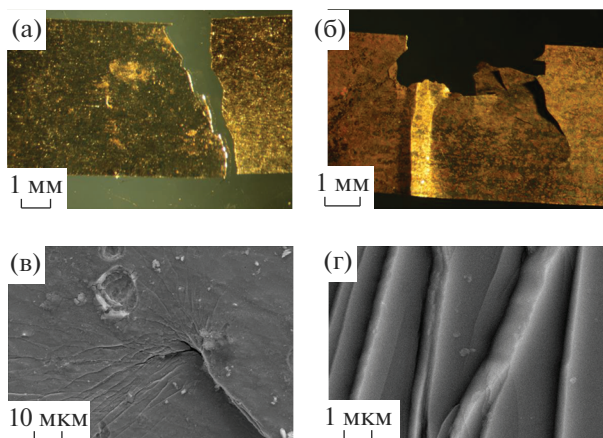


Рис. 6. Макроскопическая картина разрушения аморфного сплава $\text{Fe}_{92}\text{Si}_6\text{B}_2$ после деформации: (а) концентрация водорода 0 моль/литр; (б) концентрация водорода 0.5 моль/литр $\text{HCl} + 0.5\text{M LiCl}$; (в) ветвление трещин в области вершины трещины аморфного сплава $\text{Fe}_{92}\text{Si}_6\text{B}_2$ после деформации (концентрация водорода 0.5 моль/литр $\text{HCl} + 0.5\text{M LiCl}$); (г) образование складок на поверхности (концентрация водорода 0.99 моль/литр $\text{HCl} + 0.01\text{M LiCl}$).

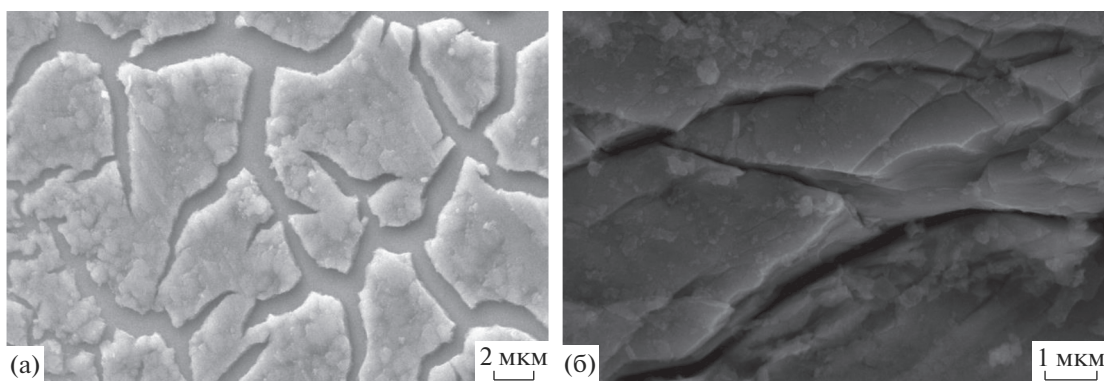


Рис. 7. Аморфный сплав $\text{Fe}_{92}\text{Si}_6\text{B}_2$: (а) оксиды калия и марганца, образовавшиеся на поверхности сплавов; (б) образование слоистых структур. Рабочий раствор 0.99 моль/литр $\text{HCl} + 0.01\text{M LiCl}$.

образования соединений железа, однако более детальный разбор механизма процесса возможен на основании электрохимических и импедансных измерений.

Во второй части работы экспериментально установлено, что после действия водородосодержащей среды изменяются механические характеристики аморфного сплава на основе железа. Исследованы морфологические особенности процесса разрушения указанного сплава при его одноосном растяжении, после проведения экспериментов по диффузии водорода (рис. 6а, 6б). При разрушении образуются ветвящиеся трещины (рис. 6в) и складчатые структуры (рис. 6г). При ветвлении трещины на поверхности образца формируются ступени, величина которых колеблется от 200 до 700 нм. На самой поверхности разрушения наблюдается характерный “венный” узор.

При увеличении концентрации водорода в рабочем растворе, деформационный рельеф существенно не меняется, а деформация происходит также – с образованием складок, размеры которых достигают ~1 мкм. Со стороны, противоположной действию рабочего раствора, образуется пленка “чешуйчатой” структуры из оксидов калия и марганца (рис. 7а), в процессе контакта с наводороживающей средой. Имеют место процессы расслоения образцов (рис. 7б).

Экспериментально установлено, что воздействие наводороживающих сред в исследуемых концентрациях изменяет предел прочности аморфного сплава на основе железа. При небольших концентрациях водорода (0.1 моль/л $\text{HCl} + 0.9\text{M LiCl}$) предел прочности несколько уменьшается ~5%. При последующем увеличении концентрации водорода предел прочности возрастает приблизительно на 35% (рис. 8).

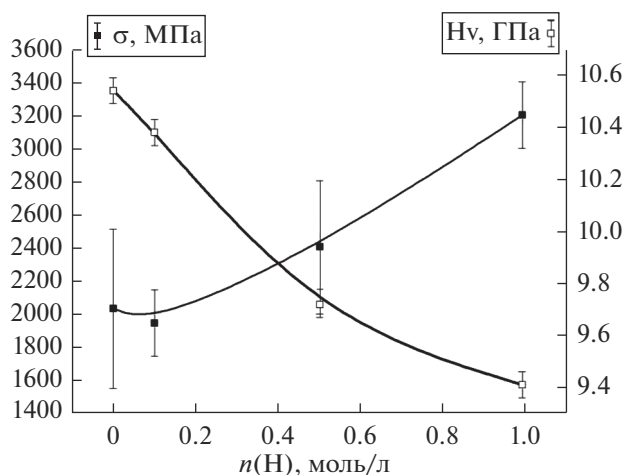


Рис. 8. Изменение предела прочности (σ) и микротвердости (H_v) мембран из аморфного сплава $\text{Fe}_{92}\text{Si}_6\text{B}_2$, вызванных диффузией водорода. Каждая точка построена по 10 замерам.

Модуль Юнга изменяется в пределах погрешности измерений и составляет ~ 86 ГПа. Микротвердость исследуемых образцов, с повышением концентрации HCl и уменьшением концентрации LiCl , снижается в пределах 10%, ввиду образования оксидных пленок и частичного травления аморфной мембраны кислотным раствором.

Исследование образцов методом на изгиб показало, что характеристика пластичности ϵ , определяемая по формуле: $\epsilon = h/(D - h)$ где h — толщина ленточного образца, D — расстояние между параллельными пластинами, остается постоянной, в пределах погрешности измерений, и равна 1, т.к. образцы при испытаниях не разрушались. Это говорит о том, что в образцах, при данном временном воздействии, охрупчивание аморфной мембраны — за счет прямого действия водорода, практически, не происходит. Однако образование гидридов может влиять на небольшое изменение механических свойств аморфного сплава по схеме II, ветви (б), (г). Образующиеся на поверхности оксиды калия и марганца могут приводить к снижению показателя микротвердости.

ВЫВОДЫ

1. Диффузия водорода через мембрану из аморфного сплава уменьшается с ростом кислотности среды (при неизменной ионной силе раствора). Такую зависимость можно объяснить с точки зрения существования двух форм адсорбированного атомарного водорода на поверхности аморфного сплава: надповерхностного — H^+ и подповерхностного H^s , находящихся в динамическом равновесии. Эти формы водорода проявляются в ходе конкурирующих процессов поверх-

ностной молизации и образования гидридов, осуществление которых определяются концентрацией рабочего кислотного раствора. Поэтому, исследуемый сплав будет подвергнут большему наводороживанию в менее кислых растворах. Предложена схема, поясняющая указанные процессы.

2. Наблюдаемое незначительное изменение механических свойств обусловлено, в большей степени, не диффузией водорода, а вторичными химическими процессами (формирование оксидов), протекающими на поверхности мембраны из аморфного сплава $\text{Fe}_{92}\text{Si}_6\text{B}_2$. К изменению механических характеристик может приводить и образование гидридов металлов, но это предположение нуждается в дополнительных исследованиях.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-01-00513_а). Часть исследований выполнена на оборудовании ЦКП ТГУ имени Г.Р. Державина. Исследование методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнялось на оборудовании ЦКП Красноярского научного центра СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakurai Y., Hamakawa Y., Masumoto T., Shirae K., Suzuki K. // Current topics in amorphous materials: Physics and Technology. Elsevier, 1993. p. 433.
2. Glezer A.M., Permyakova I.E. // Melt-Quenched Nanocrystals. CRC Press, 2013. P. 369.
3. Glezer A.M., Shurygina N.A. // Amorphous-Nanocrystalline Alloys. CRC Press, 2017. p. 458.
4. Liu Z., Luo Y., Yu D. et al. // Xiyou Jinshu/Chinese J. Rare Metals. 2019. V. 43. Iss. 1. P. 108.

5. *Zaprianova V., Raicheff R., Kashieva E. et al.* // *J. Materials Science Letters*. 1995. V. 14. Iss. 23. P. 1643.
6. *Viswanadham R.K., Green J.A.S. et al.* // *Scripta Metallurgica*. 1976. V. 10. Iss. 3. P. 229.
7. *Pluzhnikova T., Fedorov V., Sidorov S. et al.* // *AIP Publishing*. 2016. V. 1698. P. 020005-1.
8. *Li M., Bai L., Wu S. et al.* // *ChemSusChem*. 2018. V. 11. Iss. 10. P. 1722.
9. *Hirscher M., Mössinger J., Kronmüller H.* // *Nanostructured Materials*. 1995. V. 6. Iss. 5–8. P. 635.
10. *Yamaura S., Inoue A.* // *J. Membrane Science*. 2010. V. 349. Iss. 1–2. P. 138.
11. *Nishimura R., Habazaki H., Kawashima A. et al.* // *Materials Science and Engineering: A*. 1991. V. 134. P. 1074.
12. *Spivak L.V., Skryabina N.Ye.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1999. V. 24. P. 795.
13. *Devanathan M.A.V., Stachurski Z.* // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1962. Vol. 270. P. 90.
14. *Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D.* // *J. Chemistry*. 2017. V. 2017. P. 1.
15. *Levi M.D., Aurbach D.* // *Electrochim. Acta*. 1999. V. 45. P. 167.
16. *Kashchiev D.* // *Butterworth-Heinemann*. 2000. P. 544.
17. *Launey M.E., Kruzic J.J., Li C. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 1.
18. *Goltsov V.A.* // *Mater. Sci. Eng.* 1981. V. 49. P. 109.
19. *Kishi K., Ikeda S.* // *The J. Physical Chemistry*. 1974. V. 78. P. 107.
20. *Mills P., Sullivan J.L.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1983. V. 16. P. 723.
21. *Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. P. 2717.
22. *Tan B.J., Klabunde K.J., Sherwood P.M.A.* // *Chemistry of Materials*. 1990. V. 2. P. 186.