

**УДК 541.138**

## **НАВОДОРОЖИВАНИЕ И ИОНИЗАЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КОМПАКТНЫХ Cu,Pd-ЭЛЕКТРОДАХ**

*Введенский А.В., Морозова Н.Б., Максименко А.А., Золоторева И.П.*

*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия  
E-mail: mnb@chem.vsu.ru*

Рассмотрены процессы наводороживания и ионизации атомарного водорода на компактных сплавных электродах из меди и палладия в широком интервале составов. Установлено, что с увеличением содержания меди в сплаве скорость ионизации атомарного водорода снижается, а на сплаве Cu<sub>4</sub>Pd и чистой меди пик ионизации вообще не наблюдается. Определена константа  $K_D$ , характеризующая водородную диффузионную проницаемость.

**Ключевые слова:** ионизация атомарного водорода, наводороживание, диффузия, медь, палладий.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Проникновение водорода в металлические материалы изменяет их коррозионно-электрохимические характеристики, вызывает серьезные проблемы при выборе конструкционных материалов для атомной энергетики, авиации, судостроения и других отраслей промышленности [1]. Имеющиеся методы изучения процесса наводороживания (внедрение/термоэкстракция, использование водородопроницаемой мембраны) достаточно трудоемки, не экспрессны и относительно мало чувствительны к оценке роли структурного состояния металла, что особенно важно в случае тонких пленок. Альтернативным является электрохимический метод оценки степени наводороживания [2]. Данный метод, будучи *in situ*, совмещает процессы катодного наводороживания металла, обычно при постоянном контролируемом потенциале, с анодным растворением атомарного водорода H из тонкого поверхностного слоя, представляющего диффузионную зону по внедренному H. Цель работы – определение параметров внедрения и эмиссии атомарного водорода на компактных электродах из Cu, Pd и их сплавов в широком интервале составов.

Наводороживание образцов проводили при потенциале выделения водорода  $E_k = -0,08$  В меняя время наводороживания  $\tau_H$  в широких пределах. Изучение ионизации H, внедренного в металл проводили методами вольтамперометрии и хроноамперометрии с привлечением потенциостата ИРС-Сонтраст с компьютерным управлением. Исследования выполнены в водном деаэрированном аргоне (х.ч.) 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ос.ч) при 298 К. Потенциалы даны относительно с.в.э.

На анодной ветви циклических вольтамперограмм Pd и Cu,Pd-сплавов с содержанием палладия  $X_{Pd} \geq 15$  ат.% наблюдается характерный пик тока ( $i_p$ ),

связанный с ионизацией атомарного водорода с поверхности электрода (рис. 1). При переходе от Pd к сплавам Cu-Pd обнаружено смещение пика ионизации в более положительную область потенциалов. Наибольшая скорость ионизации водорода характерна для палладия. При увеличении содержания меди в сплаве высота пика  $i_p$  снижается. На сплаве Cu4Pd и чистой меди пик ионизации водорода вообще не наблюдается даже при увеличении времени  $\tau_H$  до 3900 с, а при потенциале 0,4 В для них характерно образование оксидов меди.

Для электродов с достаточно высоким содержанием палладия наблюдается монотонное возрастание  $i_p$  с увеличением скорости сканирования потенциала  $v$ . Опытные зависимости  $i_p-v^{1/2}$  имеют четкую линейную форму (рис. 2), что говорит о наличии твердофазных диффузионных затруднений процесса  $H_{\text{адс}} \rightarrow H_{\text{нов}}$ . Зависимость пика ионизации  $E_p$  от  $v$  указывает на необратимый характер электрохимической стадии  $H_{\text{нов}} \rightarrow H^+$

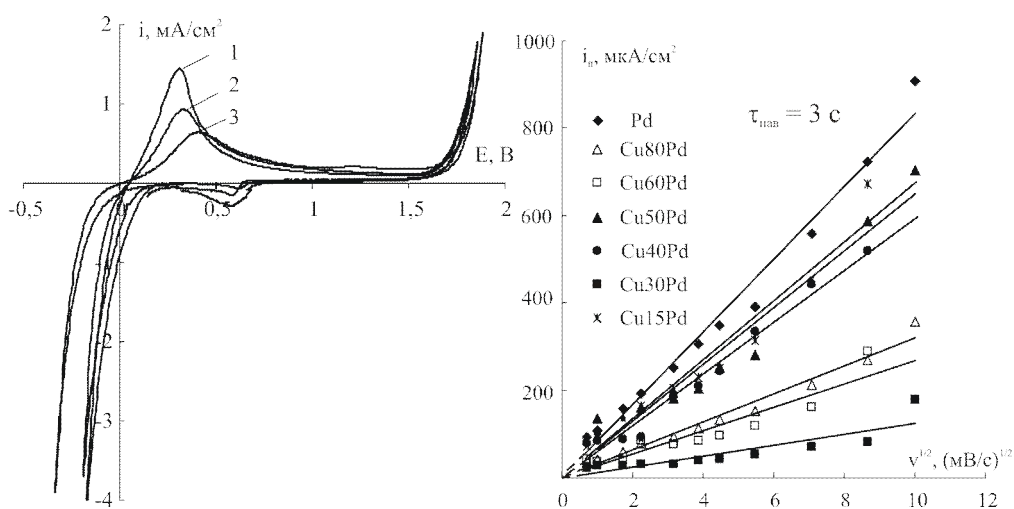


Рис. 1. Вольтамперограммы для Pd (1), Cu80Pd (2) и Cu60Pd (3), полученные в 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> со скоростью развертки 5 мВ/с.

Рис. 2. Зависимость  $i_p-v^{1/2}$  для Pd и Cu,Pd-сплавов в растворе 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Катодные и анодные потенциостатические зависимости тока от времени получены соответственно как при  $E_k$  (при разных временах наводороживания), так и при потенциале  $E_p$ , отвечающего максимуму пика на анодной вольтамперограмме (рис. 3). По катодным и анодным спадам тока рассчитаны заряды, пошедшие на накопление водорода  $Q_k$ , и его ионизацию  $Q_a$ . По этим данным рассчитана диффузионная константа процесса  $K_D = D_H^{1/2} \cdot C_H$ , где  $D_H$  - коэффициент диффузии H в металле,  $C_H$  - концентрация атомарного водорода (табл.). Видно, что с увеличением содержания меди в сплаве  $K_D$  уменьшается.

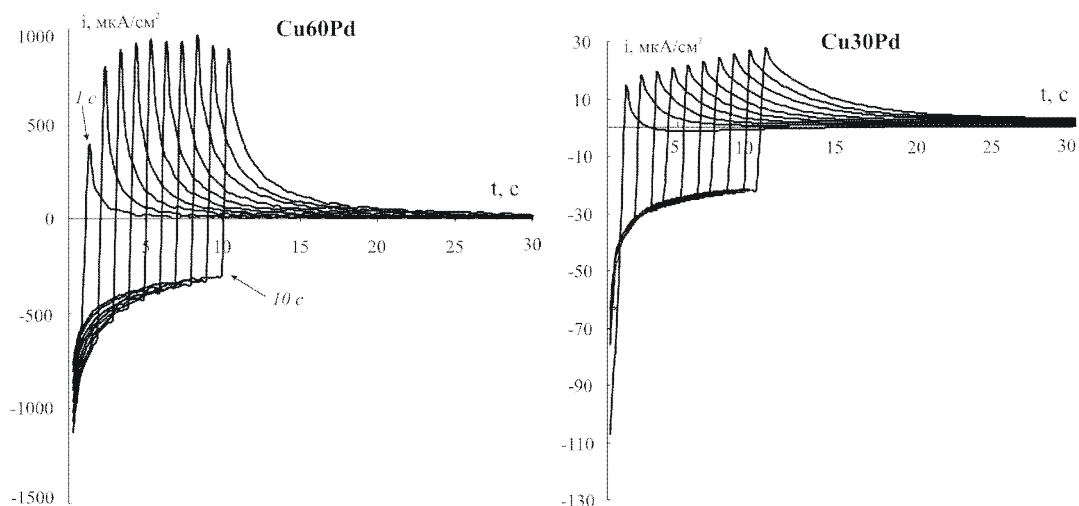


Рис. 3. Хроноамперограммы процессов наводороживания и ионизации для сплавов Cu60Pd и Cu30Pd при времени наводороживания  $\tau_{\text{нав}} = 1-10$  с.

Таблица 1

Значения константы диффузии для Cu,Pd-электродов

$X_{\text{Pd}}$ , ат.%	100	80	60	50	40	30
$K_D \cdot 10^9$ , моль/см <sup>2</sup> с <sup>1/2</sup>	11,4	12,4	1,94	1,70	0,96	0,43

### ВЫВОДЫ

1. Наводороживание (при катодной поляризации) и экстракция водорода (при анодной) лимитируется твердофазной диффузией H в металлической фазе. При этом стадия разряда/ионизации  $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$  не является равновесной, а протекает с конечной скоростью.
2. Введение Cu в Pd приводит к заметному торможению как электрохимической стадии, так и диффузионной. Снижение диффузионной проницаемости, проявляющееся в спаде  $K_D$  может быть связано с уменьшением  $D_{\text{H}}$ , либо, что гораздо более вероятно, со снижением концентрации абсорбированного водорода.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (госконтракт № П2572).

**Список литературы**

1. Водород в металлах: В 2 т. / Под ред. Г. Алефельд, И. Фёлькль; Пер. с англ. – М.: Мир. Т.2 : Прикладные аспекты. – 1981. – 430 с.
2. Pound B.G. A potentiostatic double-step method for measuring hydrogen atom diffusion and trapping in metal electrodes. II. Experimental / B.G. Pound, G.A. Wright, R.M. Sharp // Acta metall. – 1987. – Vol. 35, No. 1. – P. 263–270.

**Введенський А.В. Накопичення водню та іонізація атомарного водню на компактних Cu, Pd-Електродах / А.В. Введенський, Н.Б. Морозова, А.А. Максименко, І.П. Золоторьова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 31-34.**

Розглянуто процеси накопичення водню та іонізація атомарного водню на компактних сплавних електродах з міді і паладію в широкому інтервалі складів. Встановлено, що зі збільшенням вмісту міді в сплаві швидкість іонізації атомарного водню знижується, а на сплаві Cu<sub>4</sub>Pd та чистій міді пік іонізації взагалі не спостерігається. Визначено константа K<sub>D</sub>, що характеризує водневу дифузійну проникність.

**Ключові слова:** іонізація атомарного водню, накопичення водню, дифузія, мідь, паладій.

**Vvednskii A.V. Hydrogenation and ionization of atomic hydrogen on compact Cu,Pd-electrodes / A.V. Vvednskii, N.B. Morozova, A.A. Maximenko, I.P. Zolotoreva // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 31-34.**

The processes of hydrogenation and ionization of atomic hydrogen on compact electrodes from copper-palladium alloys in a wide region of concentration are considered. It was established that the rate of ionization of atomic hydrogen decrease with the growth of copper concentration in the alloy. On copper and Cu<sub>4</sub>Pd alloy the ionization peak is not revealed. It was determined the constant K<sub>D</sub>, characterizing the hydrogen diffusion penetrability.

**Keywords:** ionization of atomic hydrogen, hydrogenation, diffusion, copper, palladium.

*Поступила в редакцію 17.09.2011 г.*