
НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541

О НЕОБРАТИМЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ СТРУКТУРЫ
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ НАВОДОРАЖИВАНИИ
И РАЗВОДОРАЖИВАНИИ ПАЛЛАДИЯ

© 2024 г. Б. Ф. Ляхов ^а, В. А. Котенев ^{а, *}

^аУчреждение Российской академии наук Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр. 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия
^{*}*e-mail*: m-protect@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 25.06.2024 г.

Изучена кинетика изменения линейных размеров плоских образцов Pd в процессе электрохимического наводороживания и последующей электрохимической или термической десорбции. Проведено измерение количества выделяемого тепла при термодесорбции водорода из Pd при температурах 400° и 600°С на воздухе и в вакууме. Показано наличие необратимых изменений в кристаллической решетке Pd после цикла наводороживание–десорбция, причем характер этих изменений зависит от способа десорбции при полной эвакуации водорода из Pd. В случае использования электрохимической десорбции имеет место увеличение длины образца по сравнению с исходной, а в случае термодесорбции, наоборот, уменьшение. Последнее утверждение предположительно связано с импульсным разогревом поверхностных слоев Pd (вплоть до их оплавления) при термодесорбции водорода из Pd с последующей реакцией водорода с кислородом воздуха, если термодесорбция осуществляется в атмосферу.

Ключевые слова: электрохимическое наводороживание, электрохимическая десорбция, термическая десорбция

DOI: 10.31857/S0044185624040075, EDN: LYTZLI

ВВЕДЕНИЕ

Проявляющийся в последнее время интерес к системам металл–водород охватывает широкий диапазон от чисто научных до сугубо прикладных проблем. Водород, введенный в металл, радикально изменяет его свойства. Наблюдается изменение параметра кристаллической решетки, электрического сопротивления, магнитной восприимчивости, коэффициента диффузии для водорода, прочности и пластичности. Среди переходных металлов наибольшей абсорбционной способностью по отношению к водороду обладает палладий, в котором может растворяться до 900 объемов водорода на один объем палладия. Рас-

творение в этом металле водорода приводит к целому ряду аномальных явлений, имеющих практическое значение для мембранной технологии и решения проблемы создания экологически чистых источников энергии с помощью так называемых водородных технологий, когда в роли “чистого источника энергии” используется водород.

С научной точки зрения большой интерес представляет изучение механизмов необратимой деформации решетки палладия, образования зародышей новой фазы и микротрещин, связанных с водородом. Так аномально резкие изменения геометрических размеров образцов в зависимости от числа циклов электрохимического наводороживания (ЭХН) при обычных (комнат-

ных) условиях и последующей термодесорбции при температуре 400°C до полной эвакуации водорода из палладия были обнаружены в работах [1–3]. При этом исходная длина плоского образца, имеющего размеры $6,0 \times 2,5 \times 0,006$ см³, увеличивалась во время ЭХН в среднем на 3% за один цикл на начальных этапах циклирования, в то время при термодесорбции в каждом цикле она, наоборот сокращалась и после 92 циклов ЭХН-термодесорбция размеры образца стали равными $1,00 \times 0,53 \times 0,20$ см³, то есть имело место постепенное превращение тонкой пластинки в образец кубической формы [2]. Проведенные нами предварительные исследования показали, что рост числа циклов ЭХН и последующей электрохимической десорбции (ЭХД), наоборот, приводит к увеличению остаточного удлинения (то есть имеет место утоньшение, образца).

Поэтому целью настоящей работы является более детальное изучение кинетики изменения геометрических размеров образцов Pd в процессе ЭХН, ЭХД и термодесорбции, а также тепловых эффектов при термодесорбции электрохимически наводороженных образцов Pd при разных концентрациях водорода в Pd, а также измерение некоторых физико-механических характеристик, знание которых может помочь в объяснении наблюдаемых явлений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе использовались плоские образцы Pd толщиной 41 мкм с длиной рабочей части 1 см и шириной 0,5 см. Перед электрохимическим наводороживанием (ЭХН) при плотности тока 10 мА/см² в 1М растворе NaOH при комнатной температуре образцы проходили следующие режимы обработки: холодная прокатка, отжиг в течение двух часов при температуре 600°C в вакууме и анодное активирование при плотности тока 10 мА/см² в 1 М растворе NaOH в течение 1 мин. В этом же растворе проводилось ЭХН палладиевых образцов при катодной плотности тока 10 мА/см² до частичного или полного насыщения Pd водородом (полное насыщение – $H: Pd = 0,72–0,75$). Затем осуществлялась электрохимическая десорбция (разводороживание, ЭХД) этого же образца по следующей схеме: сначала, примерно, 70% водорода удалялось из образца при постоянном анодном токе, равном катодному току (используемому для наводороживания). Оставшийся водород удаляли из образца в потенциостатическом режиме при потенциале –0,2В относительно хлорсеребряного электрода сравнения с тем, что-

бы избежать выделения кислорода на поверхности электрода и одновременно измерить количество водорода в Pd электрохимическим методом.

Помимо электрохимического (описанного выше) метода определения водорода в образцах Pd, нами еще использовался вакуумно-десорбционный метод с экстракционной температурой в 400°C и остаточным давлением $2,5 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. В тех случаях, когда водород необходимо было определять сразу после электролиза, нами использовался описанный выше электрохимический метод, основанный на предварительном снятии хроноамперограмм при потенциале окисления Pd ($E = -350$ мВ относительно Aq/AqCl-электрода, установленный из серии вольтамперограмм, предварительно снятых в растворе 1М NaOH).

Для *in situ* регистрации изменения длины образца во время ЭХН или ЭХД использовался dilatометр, конструкция которого подробно описана в [3]. Чувствительность используемого электромагнитного датчика перемещений в описываемом dilatометре составляла 0,025 мкм на 1 мВ выходного сигнала. Калибровка датчика проводилась по удлинению эталонов при фиксированных температурах. Аналоговый выход датчика с помощью контроллера был связан с компьютером, регистрирующим изменение длины образца во время электролиза и термодесорбции. Во время проведения опытов образец закрепляли в держателе и помещали в сосуд с электролитом так, чтобы уровень электролита совпадал с верхней линией рабочей части образца. Электрохимическую ячейку с анодом из предварительно наводороженного в отдельной электрохимической ячейке Pd (с тем, чтобы в рабочую ячейку не выделялся кислород с анода) и хлорсеребряным электродом сравнения, отделенным от основного объема электролита стеклянными кранами, присоединяли к встроенному в компьютер потенциостату.

Для проведения термодесорбции водорода с помощью термоудара (с целью изучения остаточных явлений при десорбции разными методами), после ЭХН сосуд с электролитом удаляли из-под образца Pd, образец промывали и сушили на воздухе, а затем в течение 3–4 сек нагревали в пламени газовой горелки до появления темно-красного каления (температура 600°–700°C).

Изучение тепловых эффектов при термодесорбции водорода из Pd проводилось на калориметре НТ-1500 (“Setaram”, Франция) в режиме сброса образцов наводороженного Pd в тигель, термостатированный при температуре 400 или 600°C в атмосфере воздуха или в вакууме. Чувствительность калориметра составляла 30 мкДж.

При проведении этих экспериментов количество водорода в Pd определяли в режиме ЭХД (электрохимической десорбции), как указано выше, и контролировали термодиффузионным методом [4] на параллельных образцах. Для оценки величины выделяемой и поглощаемой энергии образца Pd в измерительную ячейку калориметра сначала сбрасывали несколько эталонных образцов с известной массой и теплоемкостью и регистрировали изменение температуры с помощью термопар (зависимость напряжения dU от времени). Затем аналогичные измерения проводили с исследуемым образцом. Интегрирование временных зависимостей напряжения термопар при сбросе эталонов и образца позволяло вычислить количество выделенного или поглощенного тепла.

Тонкое строение кристаллической решетки исследовали рентгенографически на аппарате ДРОН-2 с отфильтрованным медным излучением. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и величину относительных среднеквадратичных микроискажений определяли по методу Уоррена–Авербаха [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При наводороживании Pd (рис. 1) до соотношения Н:Pd = 0,25 (Dk = 10 мА/см², t = 10 мин) имеет место монотонное увеличение дли-

ны Pd-образца до значения $\epsilon_h = 90 \times 10^{-4}$ (90 мкм на 1 см длины образца). (Индекс “h” означает изменение длины образца при ЭХН, а индекс “о” — остаточное изменение длины после десорбции водорода.), а затем в процессе ЭХД при Dk = 10 мА/см² в течение 7 мин с последующим выдерживанием образца при потенциале –0,2 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения до прекращения процесса удлинения образца. Однако все равно, образец удлинился по отношению к исходному состоянию. Иными словами, плоский образец Pd удлинился по отношению к исходному состоянию на 30 мкм по отношению к каждому сантиметру длины образца Pd.

Очевидно, что необратимое удлинение катода никак не связано с остаточным водородом в образце Pd, поскольку он просто не определяется электрохимическим или вакуумным методом. Кроме того, после процесса ЭХД (пунктирные линии на рис. 1, ступень С) проводился термодесорбционный отжиг (в пламени при температуре 600°–700°С). В этом случае длина образца увеличивалась на ту же величину, что и при отжиге ненаводороженных образцов Pd [6].

Далее цикл ЭХН–ЭХД (плюс ступень С, рис. 1) несколько раз повторялся. При этом от цикла к циклу постоянно наблюдался, хотя и с уменьшением, рост ϵ_h . В конце 3-го цикла суммарное остаточное ϵ_h составило 59×10^{-4} (то есть 59 мкм на 1 см длины образца). При этом было установлено, что отжиг в конце каждого цикла не меняет хода кривых и величину ϵ_h по сравнению с экспериментами, где такого отжига не проводилось.

Необратимое удлинение ϵ_h после электрохимической десорбции водорода из Pd, вероятно, связано с образованием малоподвижных

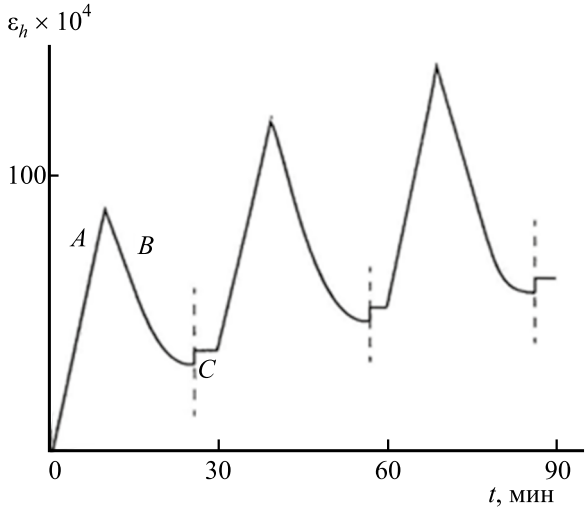


Рис. 1. Изменение относительного удлинения образца Pd в процессе ЭХН (Dk = 10 мА/см², 10 мин) и ЭХД (Da = 10 мА/см² в течение 7 мин, затем потенциостатически при –0,2 В относительно хлорсеребряного электрода: А – ЭХН, В – ЭХД, С – отжиг при температуре 600°–700°С.

Таблица 1. Размер ОКР, относительные микроискажения кристаллической решетки (ϵ^2)^{1/2} и плотность дислокаций Р

Обработка Pd	Размер ОКР, нм	(ϵ^2) ^{1/2}	ρ, см ^{–2}
1. Отжиг в пламени	200	10 ^{–4}	—
2. Первое наводороживание при Dk = 10 мА/см² в течение 10 мин	<10,0	>10 ^{–3}	>10 ¹¹
3. Электрохимическая десорбция	55,63	1,2×10 ^{–3}	3×10 ¹⁰
4. Термодесорбция в пламени горелки	179,27	5,3×10 ^{–4}	3×10 ⁹

дефектов кристаллической решетки типа микропустот, микротрещин и дислокаций (плотность дислокаций, рассчитанная по данным ОКР и микроискажений составляет $>10^{11} \text{ см}^{-2}$), которые не удаляются из решетки во время кратковременного отжига (рис.1).

Аналогичные необратимые удлинения наблюдались при наводороживании меди и никеля [7, 8]. Из табл. 1 видно, что наводороживание вызывает резкое уменьшение размера блоков ОКР, которые несколько увеличиваются при электрохимической десорбции.

Совсем иная картина кинетики процессов наводороживания и десорбции водорода из Pd наблюдалась, если после ЭХН осуществлять полную эвакуацию водорода из образца с помощью термодесорбции так, как это описано в методическом разделе (рис. 2).

В этом случае от цикла к циклу образец укорачивался и значения ϵ_0 становились отрицательными. Наблюдалось также уменьшение от цикла к циклу величины ϵ_h (то есть относительное удлинение при наводороживании). Если в первом цикле ϵ_h составляло 90×10^{-4} (то есть 90 мкм на каждый сантиметр длины образца), то в 4-м — всего 53×10^{-4} . При высоких степенях наводороживания (Н: Pd = 0,72) в 1-м цикле ЭХН- ЭХД остаточное удлинение ϵ_0 составляло 78×10^{-4} , а укорочение в 1-м цикле ЭХН-термодесорбция составило -122×10^{-4} (рис.3).

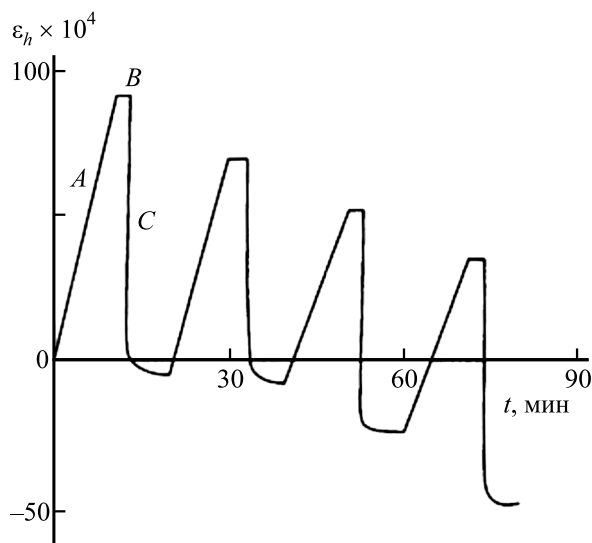


Рис. 2. Изменение относительного удлинения ϵ_h в процессе ЭХН ($D_k = 10 \text{ мА/см}^2$, 10 мин) и термодесорбции в пламени ($600^\circ\text{--}700^\circ\text{C}$ в течение 3–4 сек). А-ЭХН, В-пауза, связанная с промывкой и сушкой образца перед термодесорбцией, С-термодесорбция.

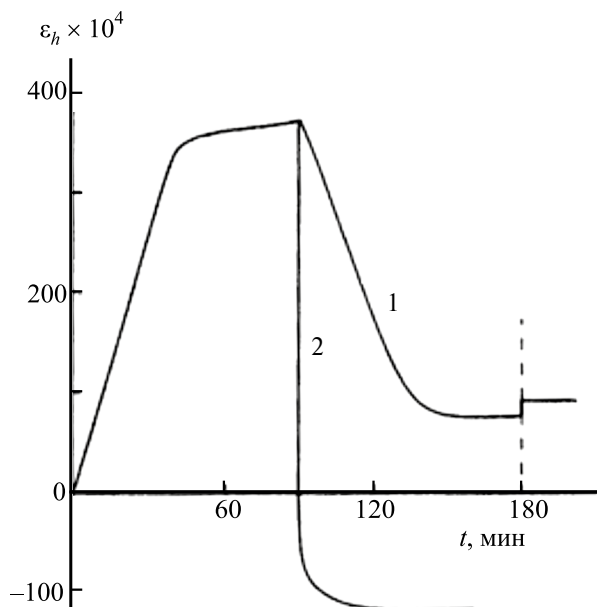


Рис. 3. Изменение относительного удлинения образца палладия после его наводороживания при $D_k = 10 \text{ мА/см}^2$ в течение 90 мин. (Н: Pd = 0,72). Кривая 1 — ЭХД ($D_a = 10 \text{ мА/см}^2$ в течение 30 мин, затем потенциостатически при $-0,2 \text{ В}$ относительно хлор-серебряного электрода), кривая 2 — термодесорбция в пламени ($600^\circ\text{--}700^\circ\text{C}$ в течение 3–4 сек).

Более полная зависимость ϵ_0 от концентрации введенного в Pd водорода во время ЭХН для обоих рассматриваемых циклов приведена на рис. 4. Если при ЭХД с ростом соотношения Н: Pd (рис. 4, кривая 1) ϵ_0 увеличивается по закону $(\text{Н: Pd})^{0,5}$, асимптотически приближаясь к некоторому предельному значению, то в случае термодесорбции остаточное укорочение Pd (рис. 4, кривая 2) возрастает приблизительно по закону $(\text{Н: Pd})^2$ и, особенно, резко при соотношении $(\text{Н: Pd}) > 0,46$.

Однако в случае термодесорбции (рис. 4) укорочение образца нельзя объяснить дефектообразованием. Поэтому была предложена и проверена гипотеза, которая связывает уменьшение длины образца Pd с импульсным разогревом образца вплоть до оплавления его поверхностных слоев за счет энергии, выделяемой либо при рекомбинации атомов водорода на поверхности Pd (в работе [2] термодесорбция осуществлялась в вакуум), либо за счет теплового эффекта реакции окисления водорода кислородом воздуха (в нашем случае термодесорбция осуществлялась на воздухе), либо в результате протекания и той и другой реакции с выделением энергии одно-

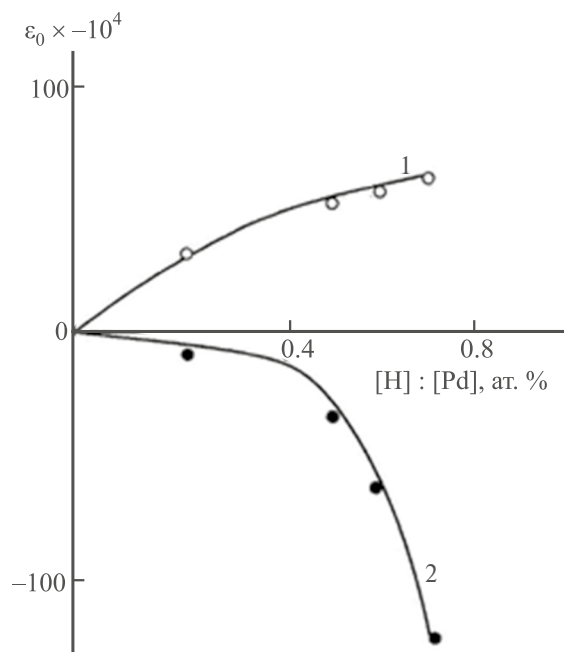


Рис. 4. Изменение относительного удлинения образцов Pd в зависимости от концентрации введенного водорода : 1 – ЭХН-ЭХД; 2 – ЭХН-термодесорбция.

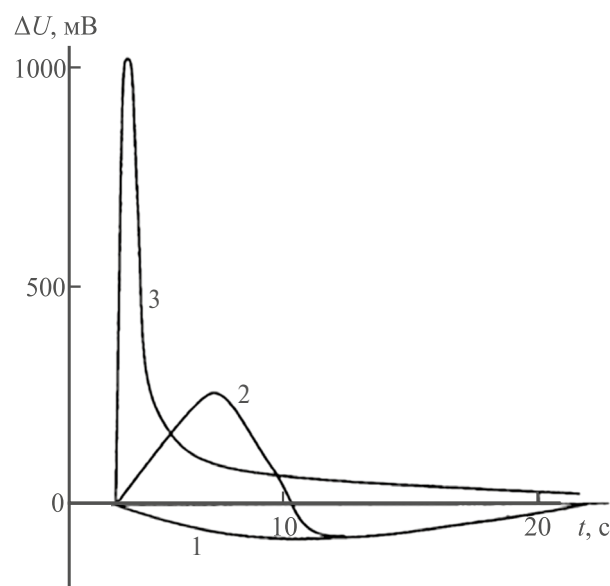


Рис. 5. Кинетика выделения и поглощения энергии при сбросе образцов Pd в термостат калориметра: 1. ненаводороженный, 400°С; 2 – наводороженный до H:Pd = 0,72, 400°С, вакуум; 3 — наводороженный до H:Pd = 0,46, 600°С на воздухе.

временно. При кратковременном нагреве образца и оплавлении приповерхностных слоев Pd происходит необратимое изменение формы образца (а, именно, уменьшение длины и ширины образца и увеличение его толщины) в результате рекристаллизации и сил поверхностного натяжения жидкого Pd. О протекании процесса рекристаллизации свидетельствует резкое снижение плотности дислокаций (табл. 1). Уменьшение длины Pd-образца при увеличении количества десорбируемого водорода по параболическому закону (рис. 4, кривая 2) связано с тем, что скорость (а, значит, и энергия) выделения водорода из образца зависит от квадрата концентрации водорода в Pd [1]. Высокая температура образца способствует также более полному отжигу дефектов кристаллической решетки — росту ОКР, уменьшению микроискажений (ϵ^2)^{1/2} и плотности дислокаций ρ (табл. 1).

С целью проверки этой гипотезы были проведены калориметрические измерения в процессе десорбции водорода из Pd в условиях, имитирующих как наши условия десорбции (воздух, температура 600°С), так и условия десорбции, осуществленные в работе [2] (вакуум, температура 400°С).

На рис. 5 представлены данные по кинетике выделения и поглощения энергии при сбросе образцов Pd толщиной 41 мкм, находящихся при

комнатной температуре в измерительной части термостата.

Кривая 1 на рис. 5 отражает кинетику поглощения энергии ненаводороженного образца Pd при температуре термостата калориметра 400°С в вакууме (естественная теплоемкость). Кривая 2 показывает изменение энергетических характеристик наводороженного до атомного соотношения H:Pd = 0,72 образца Pd, измеренных при тех условиях, что и для кривой 1. Кривая 3 характеризует выделение энергии из наводороженного образца Pd (H:Pd = 0,46) при температуре калориметра 600°С на воздухе. Числовые значения выделяемой энергии сведены в табл. 2. В ней значение ϵ_{Pd} соответствует выделяемой энергии, отнесенной к 1 молю Pd, а значение ϵ_h соответствует той же энергии, но отнесенной к 1 молю водорода.

Таблица 2. Тепловая энергия, выделяемая при термодесорбции водорода из образцов палладия

H:Pd	среда	T, °C	ϵ_{Pd}	ϵ_h
			кДж/моль Pd	кДж/моль H ₂
0,46	воздух	600	24,1	118,4
0,72	вакуум	400	11,3	27,8

Если учесть, что для расплавления Pd необходима энергия в 16,72 кДж/моль [9], то выделяемой в импульсном режиме энергии достаточно, чтобы оплавить поверхностные слои Pd в обоих рассматриваемых случаях. Реально время теплового импульса гораздо меньше, чем показано на рис. 5, поскольку термопары термостата обладают значительной инерционностью в то время, как выход водорода из Pd в вакуум по показаниям вакуумметра проходит практически мгновенно.

Различие в количестве выделяемой энергии в вакууме и на воздухе объясняется тем, что в случае выхода водорода из Pd в воздух помимо энергии рекомбинации атомов водорода в молекулу, выделяется еще энергия окисления водорода кислородом воздуха. Если бы весь водород при десорбции прореагировал бы, то в вакууме выделилось бы 436 кДж/моль тепловой энергии, а на воздухе, соответственно, 678 кДж/моль [10]. Реально выделяется значительно меньше энергии. Это связано с тем, что коэффициент рекомбинации атомов водорода на гладкой поверхности составляет лишь несколько процентов [11]. На воздухе может осуществляться прямое окисление атомарного водорода и, вероятно, скорость этой реакции выше, чем скорость рекомбинации водорода в отсутствие кислорода. Часть тепловой энергии, представляющая собой разность между теоретически возможной и реально измеряемой (табл. 2) выделяется, по-видимому, за пределами аналитического объема калориметра и не фиксируется прибором, либо мы не можем зафиксировать неизвестный тип энергии, либо с течением времени реакции резко увеличивается промежуток времени до встречи реакционно способных частиц (в данном случае: 2 атома водорода с разнонаправленными спинами, атома кислорода и атома палладия).

ВЫВОДЫ

Установлено, что изменение линейных размеров плоских образцов Pd после цикла наводо-

раживание-разводороживание зависит от способа разводороживания.

В случае электрохимического разводороживания имеет место увеличение объема образца по отношению к исходному объему за счет необратимых микроискажений кристаллической решетки.

Если разводороживание производится по способу термодесорбции, то наблюдается уменьшение длины образца относительно исходной в результате оплавления поверхностных слоев Pd под воздействием импульса тепловой энергии, выделяемой при термодесорбции водорода из Pd. В этом случае необратимое изменение формы образца (уменьшение длины и ширины, увеличение толщины) идет за счет сил поверхностного натяжения жидкого палладия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алевфельд Г., Фелькль И. Водород в металлах. М.: Мир, 1981.
2. Krause W., Kahlenberg L. // Trans. Am. Electrochem. Soc. 1935. V. 68. P. 462.
3. Ляхов Б.Ф., Бовенко В.Н., Данилов А.И., Урин О.В., Молодкина Е.Б., Загорский В.З., Полукаров Ю.М., Кудрявцев В.Н. // Электрохимия, 1996, том 32, № 5, С. 572–578.
4. Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Саков Д.М., Явич А.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т.67. С. 545.
5. Уоррен Б.И. // Успехи физики металлов. М.: ГНТИ по черн. и цв. металлургии, 1963. С. 172.
6. Дамаек А., Динеи Дж. Точечные дефекты. М.: Мир, 1966. С. 291.
7. Полукаров Ю.М., Платонов Б.М., Урин О.В. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 262.
8. Урин О.В., Платонов Б.М., Полукаров Ю.М. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 1575.
9. Химия: Справ. / Под ред. Шретера В. и Лаутеншлегера К.-Х. М.: Химия, 1989. С. 85.
10. Свойства элементов: Справ.М.: Металлургия, 1985. С. 671.
11. Лавренко В.А. Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел. Киев: Наук. думка. 1973. С. 143.