



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10977>

## Водородопроницаемость фольги системы Pd–Pb разного состава

Н. Б. Морозова<sup>1</sup>✉, А. И. Донцов<sup>1,2</sup>, А. И. Федосеева<sup>1</sup>, А. В. Введенский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет,  
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

### Аннотация

Целью статьи было выявление роли химического состава Pd,Pb-сплавов на основе палладия в процессах инжекции и экстракции атомарного водорода.

Объектами исследования служили фольги из сплава Pd-Pb с содержанием свинца 3, 5, 7, 9 и 11 ат. %, представляющие собой  $\beta$ -фазу твердого раствора. Образцы толщиной от 40 до 62 мкм получены методом холодной прокатки. Исследования водородопроницаемости проводили методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированных растворах 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученные результаты обрабатывали по математической модели, развитой для электродов полубесконечной толщины.

Выявлена зависимость коэффициента водородопроницаемости, а также констант скоростей процессов инжекции и экстракции атомарного водорода от химического состава сплава. Установлено, что сплав Pd-Pb с содержанием свинца 5 ат. % демонстрирует наибольшие значения водородной проницаемости, но лишь при сравнении с образцами одинаковой кристаллической структуры, поскольку константа скорости инжекции атомарного водорода оказалась весьма чувствительна к структуре сплава. Последнее подтверждает, что фазограничный переход атомарного водорода в сплав является скоростьюопределяющей стадией, по крайней мере, в начальный период времени.

**Ключевые слова:** твердый раствор системы Pd-Pb, атомарный водород, фазограничный переход, структура сплава, водородопроницаемость, катодная инжекция, анодная экстракция.

**Источник финансирования:** работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022-2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

**Для цитирования:** Морозова Н. Б., Донцов А. И., Федосеева А. И., Введенский А. В. Водородопроницаемость фольги системы Pd–Pb разного состава. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 85–94. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10977>

**For citation:** Morozova N. B., Dontsov A. I., Fedoseeva A. I., Vvedensky A. V. Hydrogen permeability of the Pd–Pb system foil of various composition. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 85–94. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10977>

✉ Морозова Наталья Борисовна, e-mail: [mnb@chem.vsu.ru](mailto:mnb@chem.vsu.ru)

© Морозова Н. Б., Донцов А. И., Федосеева А. И., Введенский А. В., 2023



## 1. Введение

В настоящее время одним из перспективных направлений является разработка материалов для портативных электронных сенсоров на основе сплавов палладия и их оксидов [1–3]. Методы синтеза таких материалов не являются затратными и совместимы с планарными технологиями микроэлектронной промышленности [4, 5].

Анализ литературных источников свидетельствует о том, что металлооксидные полупроводники на основе сплавов палладия имеют существенное преимущество при детектировании газов с окислительными свойствами (озон, диоксид азота) по сравнению с материалами *n*-типа проводимости, в частности, широко применяемого для детектирования газов-восстановителей оксида олова (IV) SnO<sub>2</sub> [6]. Однако процесс взаимодействия сплавов палладия и металлооксидных полупроводников на их основе с газами-восстановителями остается не до конца изученным.

Также одним из важных направлений водородной энергетики является получение высокочистого водорода с помощью мембран на основе палладия и его сплавов. Водород нашел свое широкое применение в качестве топлива для экологического транспорта и в энергетических установках, а также в отраслях промышленности, таких как микро- и нанoeлектроника и восстановительная металлургия [7–9]. Эффективные мембраны палладия должны обладать не только высокой удельной водородопроницаемостью, коррозионной стойкостью, но и высокой пластичностью [10, 11]. Прогнозирование водородной проницаемости является важным этапом в конструкции сплавных мембран для разделения водорода. Водородопроницаемость в сплавах определяется коэффициентом диффузии водорода и его растворимостью. Поскольку в современных технологиях потребление высокочистого водорода очень востребовано, то возникает необходимость снижение затрат на его производство. Поэтому переход от чистых металлов к сплавам является одним из эффективных способов, приводящих к снижению стоимости мембран. Кроме того, при легировании палладия такими химическими элементами, как Pb, Ru, Cu, Y и Ag можно достичь увеличения срока службы мембраны [12–15].

Система Pd–Pb проявляет ограниченную растворимость во всем диапазоне составов и температур. Исследуемые образцы сплавов системы Pd–Pb с содержанием свинца до 14 ат. % представляют собой твердые растворы замещения [16]. В [17] также показано, что система Pd–Pb

обладает достаточно широкой областью  $\alpha$ -растворимости по сравнению с другими бинарными соединениями палладия. Анализ результатов исследований [12] показывает, что добавление свинца в сплавы на основе палладия приводит не только к увеличению их водородопроницаемости, но также коррозионной стойкости, прочности и пластичности. Немаловажно, что бинарные сплавы Pb–Pd обладают превосходной способностью накапливать атомарный водород [18].

Цель данной работы - выявление роли химического состава Pd,Pb-сплавов на основе палладия в процессах инъекции и экстракции атомарного водорода.

## 2. Экспериментальная часть

Исследования проведены на фольге твердого раствора палладий-свинец состава 3, 5, 7, 9 и 11 ат. % Pb, полученных методом холодной прокатки. Толщина фольги системы Pd–Pb составляла от 40 до 62 мкм.

Исследуемые образцы изготовлены в электродуговой печи в среде очищенного гелия при его небольшом избыточном давлении [12]. Для сплавления Pd–Pb систем использовали свинец и палладий чистотой 99,95 масс. % каждый. Каждый слиток подвергали переплавлению 2–3 раза, что позволяло обеспечить однородность состава. Затем из исходных слитков выплавляли плоские заготовки для последующего раскатывания в фольгу. Контроль по химическому составу сплава производили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Jeol-6510, Япония). Исследования структуры и фазового состава Pd,Pb-образцов проведены методом рентгеновской дифрактометрии (ARL X'TRA, Швейцария).

Для получения фольги заданной толщины отожженные заготовки подвергали холодной прокатке с последующим вакуумным отжигом при 950 °С в течение 3 ч, а затем проводили прокатку на четырехвалковом стане по 10 проходов с промежуточными вакуумными отжигами при 900 °С в течение 30–90 мин. Использование данной технологии позволяет получить фольги с равномерной мелкозернистой структурой твердого раствора с ГЦК решеткой. В электрохимических измерениях применяли электрод из спектрально чистого графита, на который с помощью токопроводящего графитового клея наносили металлические образцы, предварительно обезжиренные этиловым спиртом.

Исследования проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными шлифом

катодным и анодным пространствами. Рабочим раствором служил 0.1 М водный раствор  $H_2SO_4$  («ос.ч.»), приготовленный на бидистилляте. Деаэрацию растворов вели химически чистым аргонном в течение 30 мин. Вспомогательный электрод – платинированная платина Pt(Pt). Медно-сульфатный электрод сравнения (0.1М  $CuSO_4$  + 0.1М  $H_2SO_4$ ) подводили к рабочему электроду через капилляр Луггина и шлиф.

Электрохимические измерения проводили методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии с использованием потенциостата IPC-Compact. Пред получением поляризационных зависимостей рабочий электрод подвергали предварительной подготовке, которая проводилась с целью удаления продуктов отжига масла, используемого при прокатке, а также для стандартизации состояния поверхности. Методика состояла в предварительной поляризации электрода в течение 500 с при потенциале предподготовки  $E_{\text{пп}} = 0.21$  В, с последующим циклированием в широкой области потенциалов. Сначала проводили сканирование потенциала от  $E_{\text{пп}}$  в катодную область до  $E_c = -0.13$  В, потом меняли направление сканирования в анодную область до  $E_a = 1.55$  В и снова возвращались к  $E_{\text{пп}}$ . Скорость сканирования потенциала составляла 5 мВ/с. По такой схеме проводили четырехкратное циклирование образцов без подготовки поверхности электрода и смены раствора. Поенциодинамические кривые прямого и обратного хода получали в том же интервале потенциалов при  $dE/dt = 5$  мВ/с.

Перед получением каждой двухступенчатой катодно-анодной  $i, t$ -кривой на рабочий электрод подавали потенциал  $E_{\text{пп}} = 0.21$  В в течение 500 с. Катодную кривую спада тока регистрировали при потенциале наводороживания  $E_c = -0.13$  В, значения которого для всех исследуемых образцов были одинаковыми. Продолжительность процесса наводороживания  $t_c$  электродов изменяли от 1 до 10 с. Затем потенциал переключали на потенциал ионизации водорода  $E_n^a$ , найденный по анодному пику на циклической вольтамперограмме. Спад тока фиксировали до выхода его на постоянное значение, ко-

торое обычно происходило за 500 с. После этого, не отключая ячейки и не извлекая электрода из нее, вновь подавали потенциал предполяризации  $E_c$  и повторяли процедуру с другим временем  $t_c$ . Используемое в работе время наводороживания  $t_c = 10$  с исключало возможность образования гидридов палладия.

Все потенциалы в работе представлены относительно с.в.э., а токи отнесены к единице видимой поверхности.

### 3. Результаты и обсуждение

Водородопроницаемость является величиной, зависящей от многих факторов, таких как шероховатость, структура, субструктура и фазовый состав металлических систем. Дифрактограммы исследуемых Pd,Pb-сплавов с различным содержанием свинца представлены на рис. 1. Ориентация граней (200) и (220) наиболее выражена на сплавах с содержанием свинца 3, 5, 9 и 11 ат. %. Данная ориентация характерна для холоднокатаных образцов вследствие вытягивания зерен в процессе прокатки. Для сплава с содержанием свинца 7 ат. % характерна текстура (111) и (311). Из рис. 1 видно, что ориентация граней образца сплава Pd-7 ат. % Pb близка к ориентации для чистого палладия, полученного в тех же условиях.

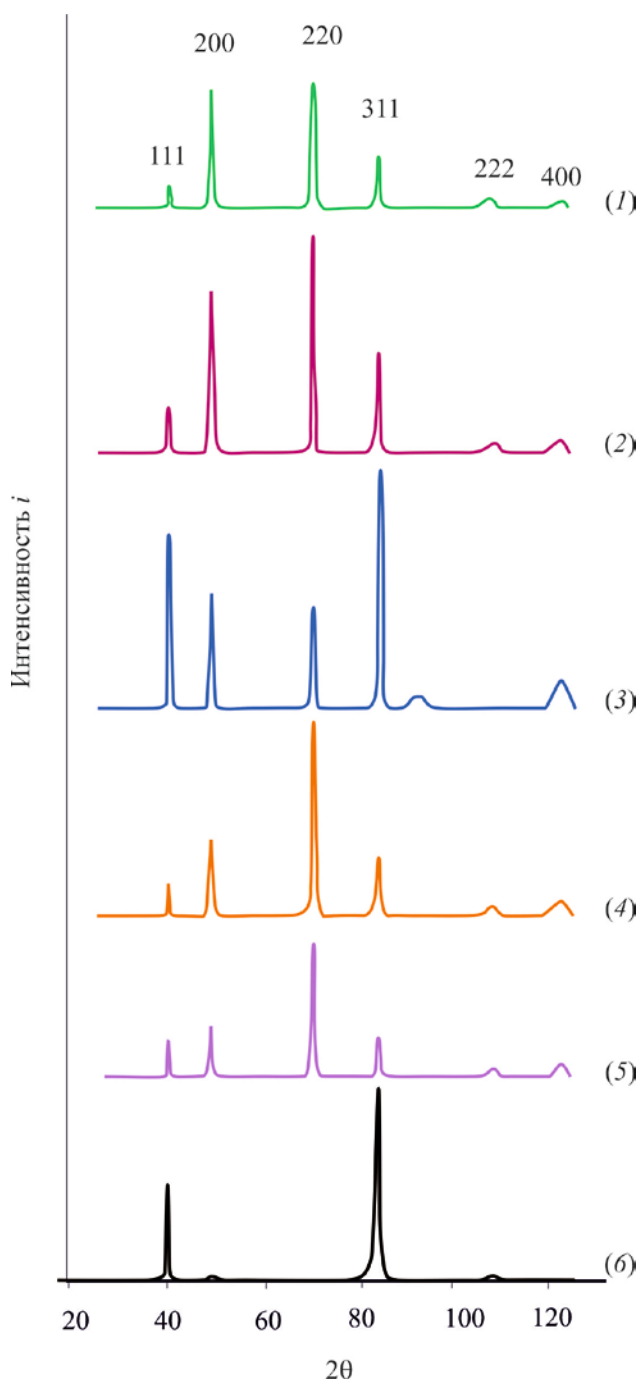
В табл. 1 представлены значения параметров кристаллической решетки для сплавов системы Pd–Pb, полученных при разных температурах предподготовки в вакууме [12].

Из данных таблицы следует, что увеличение содержания свинца в сплаве системы Pd–Pb от 3 до 11 ат. % приводит к нелинейному изменению периода кристаллической решетки, который при  $X_{\text{Pb}} = 5$  ат. % достигает минимума.

Получение тонких металлических сплавов методом холодной прокатки подразумевает применение органических масел. Последующий отжиг катаных образцов при температурах 900 и 950 °С приводит к образованию продуктов отжига на поверхности сплавов. Наличие таких продуктов проявляется на анодных ветвях потенциодинамических кривых в виде подавления пика ионизации атомарного водорода и появле-

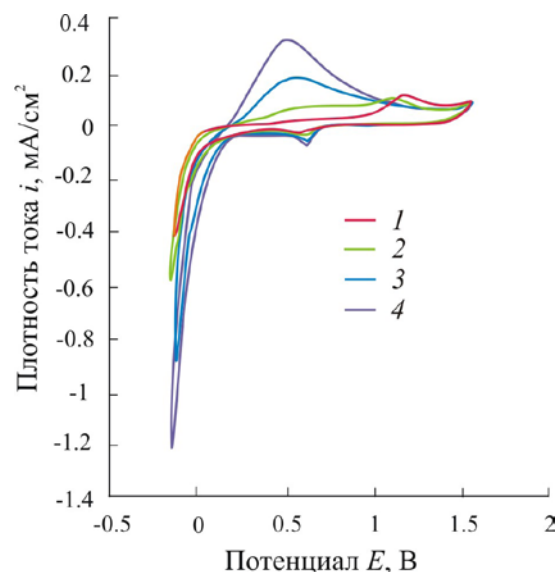
**Таблица 1.** Параметр решетки сплавов системы Pd–Pb при термообработке в вакууме [12]

$t, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{Pb}}, \text{ ат.}\%$				
	3	5	7	9	11
25	3.9080±0.0005	3.9027±0.0007	3.9286±0.0007	3.9422±0.0003	3.9480±0.0002
200	3.9168±0.0005	3.9114±0.0013	3.9369±0.0002	3.9511±0.0010	3.9567±0.0006



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы фольги сплавов Pd–Pb с содержанием свинца: 3 (1), 5 (2), 7 (3), 9 (4), 11 ат. % (5) и Pd (6)

ния пика в области потенциалов от 1.00 до 1.20 В (рис. 2). Данный пик, который отчетливо виден как на первом, так и втором цикле вольтамперограмм, предположительно связан с окислением продуктов отжига масла на поверхности катодной фольги. Дальнейшее циклирование потенциала заметно увеличивает высоту пика ионизации атомарного водорода, но приводит к ис-



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы для фольги сплава Pd-7 ат. % Pb, полученные в 0.1 М  $H_2SO_4$  при  $dE/dt = 5$  мВ/с; 1–4 – номера циклов

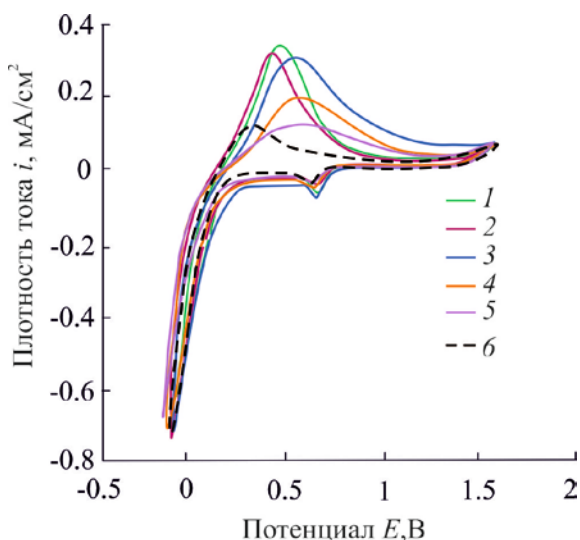
чезновению пика окисления. Проведение пяти и более числа циклов сканирования не приводит к сколь-либо заметным изменениям полученных результатов.

Таким образом, метод циклической вольтамперометрии не только оказался чувствителен к загрязнению поверхности металлических образцов, но и позволил провести дополнительную очистку поверхности.

Циклические вольтамперограммы, полученные на электродах фольги системы Pd–Pb с разным содержанием свинца, представлены на рис. 3. При сравнении циклических вольтамперограмм видно, что содержание свинца в сплаве в количестве 3 ат. % приводит к резкому возрастанию пика ионизации атомарного водорода по сравнению с чистым палладием. Однако увеличение концентрации свинца до 11 ат. % приводит к снижению скорости ионизации атомарного водорода. На катодной ветви кривой при потенциале  $\sim 0.65$  В наблюдается пик, относящийся к восстановлению поверхностных оксидов палладия, предположительно, PdO. Положение и амплитуда данного пика практически не зависит от концентрации свинца в сплаве. Наблюдаемый предельный катодный ток отвечает процессу выделению молекулярного водорода.

Для расчета параметров водородопроницаемости использованы двухступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы образцов системы Pd–Pb (рис. 4). Их общий вид схож на всех





**Рис. 3.** Циклических вольтамперограммы для фольги сплавов системы Pd–Pb с  $X_{Pb} = 3$  (1), 5 (2), 7 (3), 9 (4), 11 (5) ат. % и палладия (6), полученные в 0.1 M  $H_2SO_4$  при  $dE/dt = 5$  мВ/с

сплавах, однако по мере увеличения времени наводороживания наблюдается постепенный рост анодных и катодных токов. Следует отметить, что если характер спадов анодных и катодных  $i, t$ -кривых на сплавах с  $X_{Pb}$  до 7 ат. % достаточно резкий, то на сплавах с содержанием свинца 9 и 11 ат. % токи снижаются более плавно, что может быть связано с изменением механизма процесса.

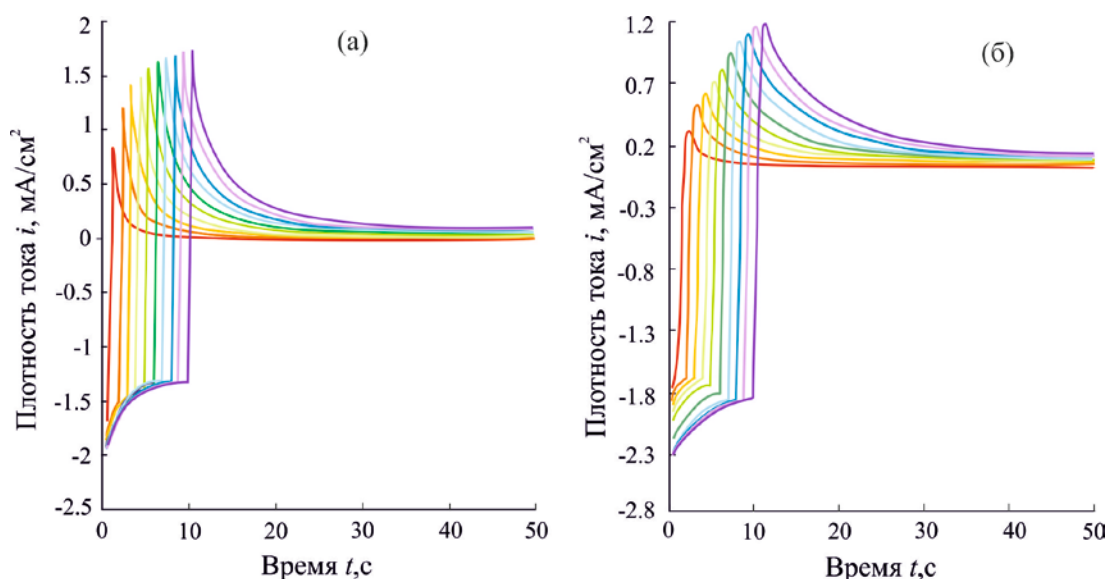
Как и в случае достаточно медленных циклических вольтамперограмм, импульсные катодные и анодные спады тока с увеличением содер-

жания свинца вплоть до  $X_{Pb} = 7$  ат. % сначала растут, а затем снижаются. Следовательно, добавление Pb в кристаллическую решетку палладия в количестве более 7 ат. % приводит к подавлению как процесса внедрения, так и ионизации атомарного водорода.

Используя результаты, представленные в [19], а также учитывая толщину исследуемых образцов, дальнейшую обработку экспериментальных данных проводили с применением математической модели, описывающей инжекцию и экстракцию атомарного водорода для электродов полубесконечной толщины [20]. Данная модель предполагает, что за период наводороживания  $t_c = 10$  с не происходит сквозного проникновения атомарного водорода в фольгу. В этом случае, согласно [20], для исследуемых образцов спад катодного тока  $i_c$  описывается уравнением:

$$i_c(t) = i_c^\infty + F\bar{k} \left( c_H^s(\eta_c) - c_H^e \right) \cdot \exp\left(\frac{\bar{k}^2 t}{D_H}\right) \operatorname{erfc} \frac{\bar{k} t^{1/2}}{D_H^{1/2}}. \quad (1)$$

Здесь  $i_c^\infty$  – предельный катодный ток,  $D_H$  – коэффициент диффузии атомарного водорода в твердой фазе,  $\bar{k}$  – эффективная константа скорости процесса экстракции атомарного водорода,  $\Delta c_H = (c_H^s(\eta_c) - c_H^e)$  – изменение концентрации атомарного водорода  $H$  в приповерхностном слое металлической фазы,  $c_H^e$  и  $c_H^s$  – равновесная молярная концентрация  $H$  в объеме и в приповерхностном слое пленки соответственно, а  $\eta_c$  – катодное перенапряжение.



**Рис. 4.** Двухступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы, полученные в 0.1 M  $H_2SO_4$  для фольги системы Pd–Pb с содержанием свинца 5 (а) и 11 ат. % (б)

При малых временах, когда  $t \leq 3$  с, а параметр  $\frac{\bar{k}t^{1/2}}{D_H^{1/2}} \ll 1$ , уравнение (1) описывает начальный период катодного спада тока, когда реализуется режим фазограничной кинетики:

$$i_c(t) = i_c(0) - F\bar{k} \left[ c_{H^+}^s(\eta_c) - c_{H^+}^e \right] \frac{2\bar{k}t^{1/2}}{\pi^{1/2}D_H^{1/2}}. \quad (2)$$

В случае, когда  $\frac{\bar{k}t^{1/2}}{D_H^{1/2}} \gg 1$ , а значит, лимитирующей стадией является твердофазная диффузия H, уравнение (1) преобразуется:

$$i_c(t) = i_c^\infty + \frac{FK_D}{\pi^{1/2}t^{1/2}}. \quad (3)$$

Здесь  $K_D = \Delta c_{H^+} \cdot D_H^{1/2}$  – коэффициент, позволяющий оценить проницаемость водорода в металл в том случае, когда величины  $\Delta c_{H^+}$  и  $D_H$  раздельно найти не представляется возможным.

Спрямление катодных хроноамперограмм, полученных при  $t_c = 10$  с, дает возможность выделить на них два линейных участка (рис. 5). Их расположение, как при малых, так и более значительных временах, сильно зависит от концентрации палладия в сплаве. В то же время наклоны полученных зависимостей мало отличаются друг от друга. Это говорит о том, что при увеличении концентрации свинца в Pd,Pb-сплаве механизм процесса внедрения/ионизации водорода не изменяется.

Диффузионные и кинетические параметры, полученные из линейных зависимостей катод-

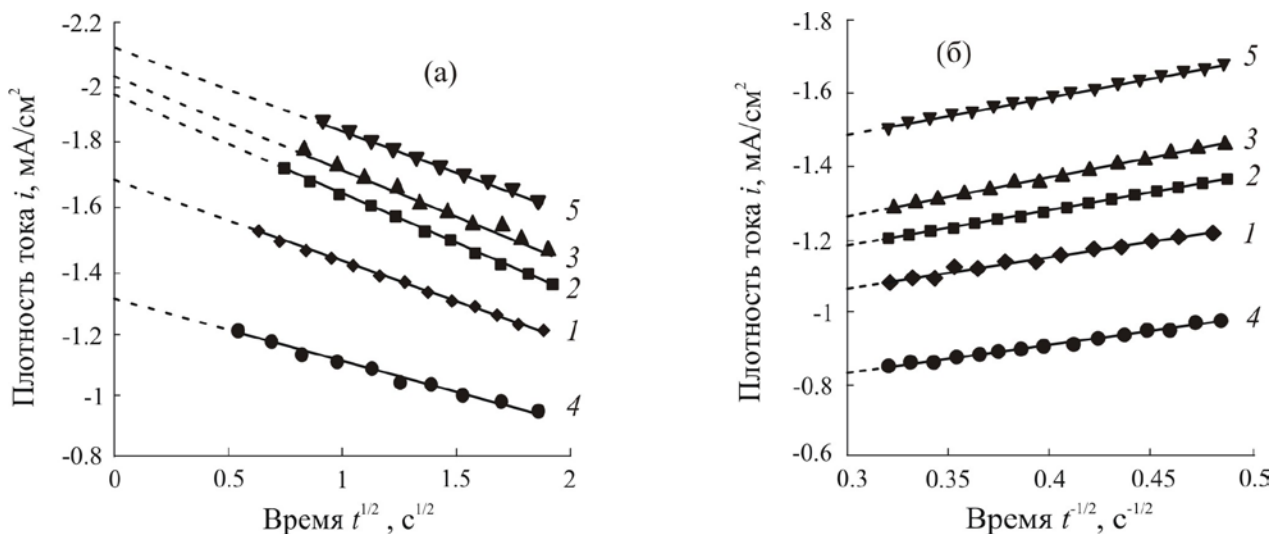
ных спадов тока, представлены в табл. 2.

Анализируя полученные параметры, можно заключить, что параметр водородопроницаемости  $K_D$  увеличивается при увеличении концентрации свинца в кристаллической решетке палладия, достигая максимального значения на сплаве с  $X_{Pb} = 7$  ат. %. Дальнейший рост содержания свинца в сплаве приводит к несистематическому изменению параметров.

Сравнивая подобные характеристики на Pd–Pb образцах с чистым палладием, можно заметить, что даже небольшие добавки свинца в кристаллическую решетку палладия приводят к подавлению процессов внедрения и ионизации атомарного водорода в сплаве. В то же время рассчитанные значения параметров, найденные для сплава с  $X_{Pb} = 7$  ат. %, практически совпадают с величинами, отвечающими палладию.

Отметим, что эффективная константа скорости процесса экстракции  $\bar{k}$  для всех изучаемых сплавов сохраняются практически неизменной в пределах погрешности эксперимента. В то же время величина эффективной константы скорости процесса инжекции атомарного водорода  $\bar{k}$  меняется с изменением содержания свинца в сплаве. Как и в случае водородопроницаемости, эти характеристики максимальны для сплава, содержащего 7 ат. % Pd. Как следствие, константа адсорбционного равновесия  $K$  изменяется таким же образом.

Величины  $\bar{k}$  и  $k$ , найденные в данных экспериментах, являются важными характеристиками процесса фазограничного обмена. Наиболее благоприятной ориентацией металлическо-



**Рис. 5.** Линеаризованные катодные потенциостатические кривые спады токов образцов сплавов Pd–Pb с  $X_{Pb} = 3$  (1), 5 (2), 7 (3), 9 (4), 11 (5) ат. % для разных временных участков: а)  $t = 0-3$  с; б)  $t = 4-10$  с

**Таблица 2.** Характеристики катодной инжекции и анодной экстракции атомарного водорода, полученные как на фольге системы Pd–Pb с разным содержанием свинца, так и на Pd [21]

$X_{pb}$ , ат.%	$K_D \cdot 10^8$ , моль/см <sup>2</sup> ·с <sup>1/2</sup>	$\vec{k} \times 10^8$ , моль/см <sup>2</sup> ·с	$\bar{k} \times 10^4$ , см/с	$K \times 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>
0	2.06 ± 0.76	1.88 ± 0.47	2.43 ± 0.86	5.57 ± 2.24
3	1.07 ± 0,01	1.12 ± 0.04	3.77 ± 0.05	3.32 ± 0.02
5	1.40 ± 0.01	1.35 ± 0.01	3.07 ± 0.05	4.36 ± 0.01
7	2.02 ± 0.01	1.79 ± 0.01	3.24 ± 0.13	5.63 ± 0.01
9	0.65 ± 0.01	0.58 ± 0.05	3.21 ± 0.02	1.84 ± 0.01
11	1.64 ± 0.01	1.66 ± 0.01	3.05 ± 0.02	5.08 ± 0.01

го образца для поверхностных процессов является грань (311), которая проявляется в сплаве с  $X_{pb} = 7$  ат. %. Тем не менее, исходя из полученных результатов, можно заключить, что результаты по водородопроницаемости для сплава с 7 ат. % нельзя сравнивать с данными, найденными со сплавами других составов в силу разной структуры сплава. С другой стороны, наблюдается немонотонное снижение значений как диффузионных, так и кинетических параметров водородопроницаемости для сплавов с  $X_{pb} > 7$  ат. %. В данной связи отметим, что используемый в работе сплав с  $X_{pb} = 11$  ат. % имел дополнительные деформации, связанные со сгибами образца. Последнее могло привести к увеличению параметра водородопроницаемости.

Теоретическая модель, развитая для образцов полубесконечной толщины, достаточно адекватно описывает процессы катодной инжекции и анодной экстракции атомарного водорода на исследуемых сплавах системы Pd–Pb с с разным содержанием свинца. В частности, полный анодный спад тока ступенчатых хроноамперограмм вполне адекватно описывается уравнением:

$$i_a(\tau) = i_a^\infty - \frac{F[c_H^s(\eta_c) - c_H^e]}{\pi^{1/2} t^{1/2}} D_H^{1/2} \times \left( 1 - \frac{\bar{k} \pi^{1/2} t^{1/2}}{D^{1/2}} \right) \exp \frac{\bar{k}^2 \tau}{D_H} \operatorname{erfc} \frac{\bar{k} \tau}{D_H^{1/2}}. \quad (4)$$

Здесь  $\tau = t - t_c$ . В анодной хроноамперограмме (4) выделить участки, соответствующие процессам фазограничного перехода и диффузии, по отдельности не представляется возможным.

**Таблица 3.** Коэффициенты водородопроницаемости, рассчитанные по анодным хроноамперо- и хронокулонограммам для фольги системы Pd–Pb с разным содержанием свинца

$X_{pb}$ , ат.%	3	5	7	9	11
$K_D (i_a) \times 10^8$ , моль/см <sup>2</sup> ·с <sup>1/2</sup>	3.01 ± 0.04	4.41 ± 0.01	14.27 ± 0.30	1.49 ± 0.02	8.08 ± 0.30
$K_D (q_a) \times 10^8$ , моль/см <sup>2</sup> ·с <sup>1/2</sup>	4.86 ± 0.02	4.54 ± 0.02	7.11 ± 0.15	16.33 ± 0.05	23.87 ± 0.09

Поэтому процессы инжекции и экстракции атомарного водорода рассматривали только в рамках режима твердофазно-диффузионной кинетики. Считали, что при достаточно заметных временах данные процессы лимитируются только твердофазной диффузией атомарного водорода в металлическом образце. С учетом данного предположения участок анодной  $i, t$ -кривой при  $t > 50$  с хорошо линеаризуются в координатах  $i_a - [1/t^{1/2} - 1/t_c^{1/2}]$  в соответствии с уравнением:

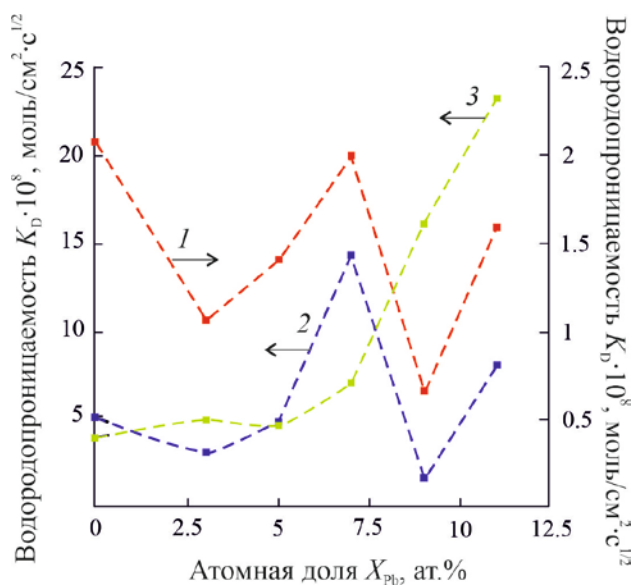
$$i_a(\tau) = i_a^\infty - \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} \left( \frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{1}{t_c^{1/2}} \right). \quad (5)$$

Значение коэффициента водородопроницаемости  $K_D$  также может быть найдено из наклона хронокулонограмм, перестроенных в координатах  $q_a(\tau) - [\tau^{1/2} + t_c^{1/2} - t^{1/2}]$  согласно уравнению:

$$q_a(\tau) \approx i_a^\infty \tau + \frac{2FK_D}{\pi^{1/2}} [\tau^{1/2} + t_c^{1/2} - t^{1/2}]. \quad (6)$$

Параметры процессов инжекции и экстракции атомарного водорода, найденные из линейных зависимостей анодных спадов тока, представлены в табл. 3:

Из этих данных следует, что коэффициент водородопроницаемости, рассчитанный по анодным спадам тока, в целом несколько завышен по сравнению с  $K_D$ , рассчитанному по катодным спадам тока (рис. 6). Возможно, данное явление обусловлено эффектом дилатации кристаллической решетки сплавов на основе палладия. Отметим, что характер зависимостей  $K_D$ , найденных по катодным и анодным хроноамперограммам (рис. 6) от состава сплава, практически одинаков. В то же время значения  $K_D$ , рассчитанные из хро-



**Рис. 6.** Зависимость  $K_D$  от состава сплава, найденные по катодным (1) и анодным хроноамперограммам (2) и хронокулонограммам (3)

нокулонограмм, нелинейно возрастают при увеличении содержания свинца в сплаве. Причины такого расхождения пока не ясны.

Добавки свинца упрочняют палладий. Из представленных сплавов образец с содержанием свинца 11 ат. % обладает большей твердостью (HV) и более высоким пределом прочности ( $s_B$ ), чем остальные [12]. Вследствие этого данный образец обладает большей склонностью к образованию макродефектов, которые негативно сказываются на величине водородопроницаемости. Кроме того, данный состав близок к перетектическому для системы Pd–Pb, что также может сказаться на электрохимическом поведении образца.

Исходя из представленных рентгенограмм (рис. 1), можно заключить, что сплав, содержащий 7 ат. % Pb по кристаллографической ориентации весьма схож с чистым палладием. Следовательно, сравнение водородопроницаемости сплавов с содержанием Pb 7 и 11 ат. % со сплавами других составов некорректно. Поэтому среди Pd,Pb-сплавов с содержанием свинца 3, 5 и 9 ат. % наибольшей водородной проницаемостью обладает сплав с  $X_{Pb} = 5$  ат.%. При этом учитываются сплавы, одинаковой кристаллографической ориентации.

Полученные данные согласуются с результатами, представленными в [12]. Однако указанные значения водородной проницаемости, по-

лученные с применением физического метода калиброванного объема, не выявили заметного влияния ориентации грани. В то же время, используемый в данной работе электрохимический метод нестационарной хроноамперометрии оказался достаточно чувствительным к структурному состоянию поверхности образцов.

#### 4. Выводы

1. Инжекция и экстракция атомарного водорода исследуемых образцов Pd–Pb разного состава, полученных методом холодной прокатки, адекватно описывается математической моделью, развитой для электродов полубесконечной толщины.

2. Потенциодинамические и хроноамперометрические зависимости для сплавов системы Pd–Pb с содержанием свинца  $X_{Pb} \leq 11$  ат. % показывают, что небольшие добавки свинца к палладию не изменяют кинетики выделения водорода. Сплав с содержанием свинца 5 ат. % демонстрирует лучшую водородопроницаемость среди сплавов системы Pb–Pd, учитывая образцы одинаковой структуры.

3. Установлено, что при добавлении свинца в количестве до 7 ат. % в кристаллическую решетку палладия происходит рост как скорости ионизации атомарного водорода, так и водородопроницаемости. Однако дальнейшее увеличение содержания свинца в сплаве приводит к подавлению процесса. В тоже время добавки свинца приводят к снижению константы водородопроницаемости  $K_D$ , а также эффективной константы скорости процесса инжекции атомарного водорода  $k$  по сравнению чистым палладием.

4. Электрохимический метод хроноамперометрии оказался достаточно чувствителен к структурному состоянию поверхности образцов. Влияние структуры сплава особенно сказывается на стадии фазограничного обмена, что проявляется через эффективную константу скорости процесса инжекции атомарного водорода.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.



**Список литературы**

1. Marikutsa A. V., Romyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena. Part I. Physical and chemical properties and sensor signal formation. *Inorganic Materials*, 2015;51(13): 1329–1347. <https://doi.org/10.1134/s002016851513004x>
2. Рябцев С. В., Шапошник А. В., Самойлов А. М., Синельников А. А., Солдатенко С. А., Кущев С. Б., Иевлев В. М. Тонкие пленки оксида палладия для газовых сенсоров. *Доклады академии наук*. 2016;470(5): 550–553. <https://doi.org/10.7868/S0869565216290168>
3. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Shaposhnik A. V., Samoylov A. M., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Ultra-thin films of palladium oxide for oxidizing gases detecting. *Procedia Engineering*, 2016;168: 1106–1109. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.357>
4. Marikutsa A. V., Romyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena part II. Active centers and sensor behavior. *Inorganic Materials*. 2016;52(13): 1311–1338. <https://doi.org/10.1134/S0020168516130045>
5. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A., Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection. *Thin Solid Films*. 2017;636: 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>
6. Korotcenkov G., Cho B. K. Ozone measuring: What can limit application of SnO<sub>2</sub>-based conductometric gas sensors? *Sensors and Actuators B*. 2012;161(1): 28–44. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.003>
7. Словецкий Д. И., Чистов Е. М., Рошан Н. Р. Производство чистого водорода *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. 2004;1(9): 43–46. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9336911>
8. Yan F., Xu L., Wang Y. Application of hydrogen enriched natural gas in spark ignition IC engines: from fundamental fuel properties to engine performances and emissions *Journal of Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;82(1): 1457–1488. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.227>
9. Cappelletti A., Martelli F. Investigation of a pure hydrogen fueled gas turbine burner. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(15): 10513–10523. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.104>
10. Adhikari S., Fernando S. Hydrogen membrane separation techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;45(3): 875–881. <https://doi.org/10.1021/ie050644l>
11. Paglieri S. N., Way J. D. Innovations in palladium membrane research. *Separation and Purification Methods*. 2002;31(1): 1–169. <https://doi.org/10.1081/SPM-120006115>
12. Горбунов С. В., Канныкин С. В., Пенкина Т. Н., Рошан Н. Р., Чистов Е. М. Сплавы палладия со свинцом для очистки и выделения водорода из водородосодержащих газовых смесей. *Металлы*. 2017;(1): 63–69. Режим доступа: [www.elibrary.ru/item.asp?id=28394805](http://www.elibrary.ru/item.asp?id=28394805)
13. Иевлев В. М., Рошан Н. Р., Белоногов Е. К., Кущев С. Б., Канныкин С. В., Максименко А. А., Донцов А. И., Глазунова Ю. И. Водородопроницаемость фольги сплавов Pd–Cu, Pd–Ru Pd–In–Ru, полученной магнетронным распылением. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2012;14(4): 422–427. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18485336>
14. Iwaoka H., Ide T., Arita M., Horita Z. Mechanical property and hydrogen permeability of ultrafine-grained Pd–Ag alloy processed by high-pressure torsion. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(38): 24176–24182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.235>
15. Sakamoto Y., Chen F. L., Kinari Y. Permeability and diffusivity of hydrogen through Pd–Y–In(Sn, Pb) alloy membranes. *Journal of Alloys and Compounds*. 1994;205(1–2): 205–210. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90790-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90790-0)
16. Vassiliev V., Mathon M., Gambino M., Bros J. P. The Pd–Pb system: excess functions of formation and liquidus line in the range 0 < X<sub>Pd</sub> > 0.60 and 600 < T < 1200 K. *Journal of Alloys and Compounds*. 1994;215(1-2): 141–149. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90831-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90831-1)
17. Durusell Ph., Feschotte P. The binary system Pd–Pb. *Journal of Alloys and Compounds*. 1996;236(1-2) 195–202. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02056-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02056-X)
18. Gierlotka W., Dębski A., Terlicka S., Sater-nus M., Fornalczyk A., Gašior W. On the Pb–Pd system. Calorimetric studies and ab-initio aided thermodynamic calculations. *Journal of molecular liquid*. 2020;316: 113806. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113806>
19. Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Козадеров О. А., Введенский А. В. Холоднокатаные бинарные сплавы палладия с медью и рутением: внедрение и экстракция атомарного водорода. *Электрохимия*. 2022;58(9): 584–595. <https://doi.org/10.31857/S0424857022090055>
20. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на 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;50(6): 573–578. <https://doi.org/10.7868/S0044185614060138>
21. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Фазограничный обмен и нестационарная

диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. II. Экспериментальные данные. *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2015;51(1): 72–80. <https://doi.org/10.7868/S004418561501009X>

### Информация об авторах

*Морозова Наталья Борисовна*, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4011-6510>  
mnb@chem.vsu.ru

*Донцов Алексей Игоревич*, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3645-1626>  
dontalex@mail.ru

*Федосеева Анастасия Игоревна*, аспирантка 4-го года кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)ю

<https://orcid.org/0000-0002-6041-7460>  
Kanamepsp@yandex.ru

*Введенский Александр Викторович*, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>  
alvved@chem.vsu.ru

*Поступила в редакцию 29.11.2022; одобрена после рецензирования 07.12.2022; принята к публикации 15.12.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.*