

**Министерство образования и науки Российской Федерации  
Саратовский государственный технический университет  
имени Гагарина Ю.А.  
Энгельсский технологический институт**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ**

Методические указания учебно-исследовательской работе по курсу  
«Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии»  
для студентов направления 18.04.01 – Химическая технология,  
программа «Технология электрохимических производств»

**Энгельс 2012 г.**

**УДК 541.13**  
**ББК 24.57**  
**Ч 43**

**Ч 43 Ченцова Е.В., Попова С.С., Лобановская А.С.** Исследование диффузии водорода через металлические мембраны: Методические указания к учебно-исследовательской работе по курсу «Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии» – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2012. – 20 с.

**Рецензенты:** доц. кафедры «Технология электрохимических производств» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., к.х.н. Савельева Е.А.;  
заведующая кафедрой «Технология электрохимических производств» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., д.т.н. Соловьева Н.Д.

В методических указаниях приводятся основные понятия по теории электрохимического выделения водорода, наводороживания металлов, методам исследования наводороженных металлов. Приводится методика исследования диффузии водорода через металлы перманганатометрическим методом, приготовления растворов, подготовки металлических мембран, обработки экспериментальных результатов.

**УДК 541.13**  
**ББК 24.57**

*Одобрено редакционно-издательским советом  
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.*

*Брошюра издается в авторской редакции*

*Цель работы:* исследование влияния металла мембраны и условий поляризации на скорость диффузии водорода через металлические мембраны.

## **1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ**

### **1.1 Системы Me – H**

Проблема «водород в металлах» привлекает внимание ученых различных специальностей: электрохимиков, металлургов, металловедов и др. Практическая важность исследований водородопроницаемости (ВП) металлов очевидна: большинство коррозионно-электрохимических процессов в водных растворах сопровождается выделением водорода и неизбежным наводороживанием металла. Металл-водородные системы используются в порошковой металлургии; в качестве замедлителей, отражателей, экранов в ядерных реакторах; в ядерной технологии для разделения изотопов металлов в форме гидридов; при подборе оптимальных режимов работы термоядерных реакторов; в водородной энергетике для хранения и транспортировки водорода-теплоносителя; в качестве электродов для аккумуляторов и топливных элементов и т.д.

Системы металл-водород оказались своего рода модельными объектами, удобными для изучения ряда важных физических явлений, например, сверхпроводимости и фазовых переходов второго рода, и «оттачивания» экспериментальных методов исследования, в частности, ядерномагнитной рентгенографии (ЯМР), нейтронографии, эффекта Мессбауэра и способов измерения коэффициентов диффузии, теоретическая интерпретация которых в данном случае оказывается связанной с необходимостью учета необычного явления зависимости этих коэффициентов от формы образца. Развиваются теоретические представления о диффузионных перемещениях водорода в металлических структурах, которые рассматриваются как с классических позиций (прыжковый надбарьерный механизм), так и с учетом возможностей реализации подбарьерных туннельных переходов и коллективных актов перемещения водорода при парном взаимодействии H–H. Диффузионный процесс зависит от состояния электронной подсистемы металла и природы ионного остова, формирующего кристаллическую структуру твердого тела, и может осложняться химическим взаимодействием с формированием гидридных фаз [1-5].

### **1.2 Процессы, протекающие при взаимодействии водорода с металлами**

Взаимодействие водорода с металлами может сопровождаться следующими процессами: на поверхности металла – физической адсорбцией,

активированной адсорбцией (хемосорбцией); в объеме металла – диффузией, миграцией, абсорбцией (окклюзией), образованием гидридов. Диффузия либо миграция, очевидно, должны предшествовать образованию твердых растворов внедрения (или замещения) или химических соединений.

Физическая адсорбция, обусловленная межмолекулярными, в основном, ван-дер-ваальсовскими силами, когда энергия взаимодействия газа с адсорбатом имеет величину порядка 20 кДж/моль, а адсорбированные молекулы газа не диссоциируют на атомы, обычно является первой стадией сорбционных процессов при взаимодействии металлов с водородом при низких температурах. Повышение температуры способствует переходу физической адсорбции в активированную адсорбцию, когда молекулы  $H_2$  диссоциирует на атомы, химически взаимодействующие с поверхностными атомами металла, насыщая их нескомпенсированные связи. Энергия взаимодействия в этом случае превышает 25 кДж/моль. Считается, что водород хемосорбируется почти всеми металлами.

Согласно квантово-химическим представлениям об электронном газе в металлах, существуют два состояния адсорбированных на металле водородных атомов:  $r$ -состояние, обусловленное физической адсорбцией или хемосорбцией, когда атом располагается вне «электронной поверхности» металла, и  $s$ -состояние, при котором атом затянута внутрь электронной поверхности. Электронной поверхностью называется поверхность, на которой происходит резкий спад электронной плотности металла. Если поверхность металла соприкасается с молекулярным водородом при достаточно высокой температуре или металл наводороживается в электрохимической ячейке, когда процесс  $H_2 \rightarrow 2H$  идет с заметной скоростью, то в приповерхностном слое металла из-за поступления атомов водорода с поверхности создается градиент концентрации и возможен транспорт водорода вглубь металла.

Смит делит все металлы с точки зрения их поведения по отношению к водороду на три класса. Металлы класса А (Li, Na, K, Ca и т.д.) образуют с водородом солеобразные гидриды. Элементы класса В (Mg, Al, Zn, Cd, Hg и др.) дают ковалентные химические соединения (ковалентные гидриды). Металлы третьего класса С делятся на эндотермические (Fe, Ni, Cu, Ag, Pt и др.) и экзотермические (Ti, Zr, Ru, Rd и др.) поглотители. Экспериментальные данные о взаимодействии водорода с металлами Смит объясняет с точки зрения дефектов кристаллической решетки и существования водорода в ней в форме протонов, полагая, что водород растворяется и диффундирует только в тех металлах, кристаллическая решетка которых имеет полости, превышающие по размеру нормальные поры решетки (рис.1).

По имеющимся данным, присадки кремния, алюминия, хрома, молибдена и вольфрама уменьшают растворимость водорода в железе, а присадки никеля, ванадия, ниобия, титана и марганца увеличивают окклюзию водорода железом.

Окклюзия водорода двойными и тройными металлическими сплавами

зависит не только от растворимости водорода в каждом металле в отдельности, но также и от характера взаимосвязи металлических компонентов сплава при заданной температуре и концентрации, их взаимной растворимости, образования интерметаллических соединений и других факторов, вызывающих изменения в электронной структуре металлических атомов.

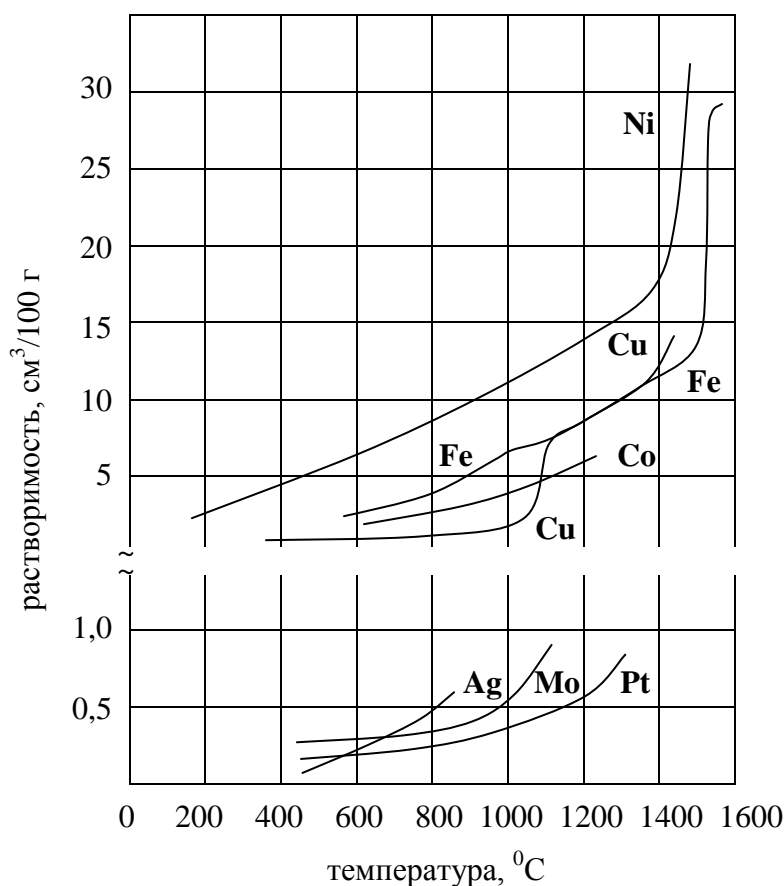


Рис. 1. Изменение с температурой растворимости водорода в металлах

Энергия связи металл – водород М-Н зависит от степени перекрывания электронных орбиталей водорода и металла. Зависимость между энергией связи металл – водород и энергией кристаллической решетки имеет линейный характер

$$E_{M-H} = A + b E_{P,M}, \quad (1)$$

где  $A$  – константа, определяемая вкладом водорода в энергию связи М-Н и зависящая от растворителя и температуры;

$E_{P,M}$  – энергия кристаллической решетки металла;

$b \sim 0,25$  – константа.

Величина  $b E_{P,M}$  характеризует вклад металла в энергию связи М – Н. Соответственно, кривая зависимость каталитической активности от энергии кристаллической решетки имеет вулканообразный характер  $E_{P,OPT}$  (рис.2).

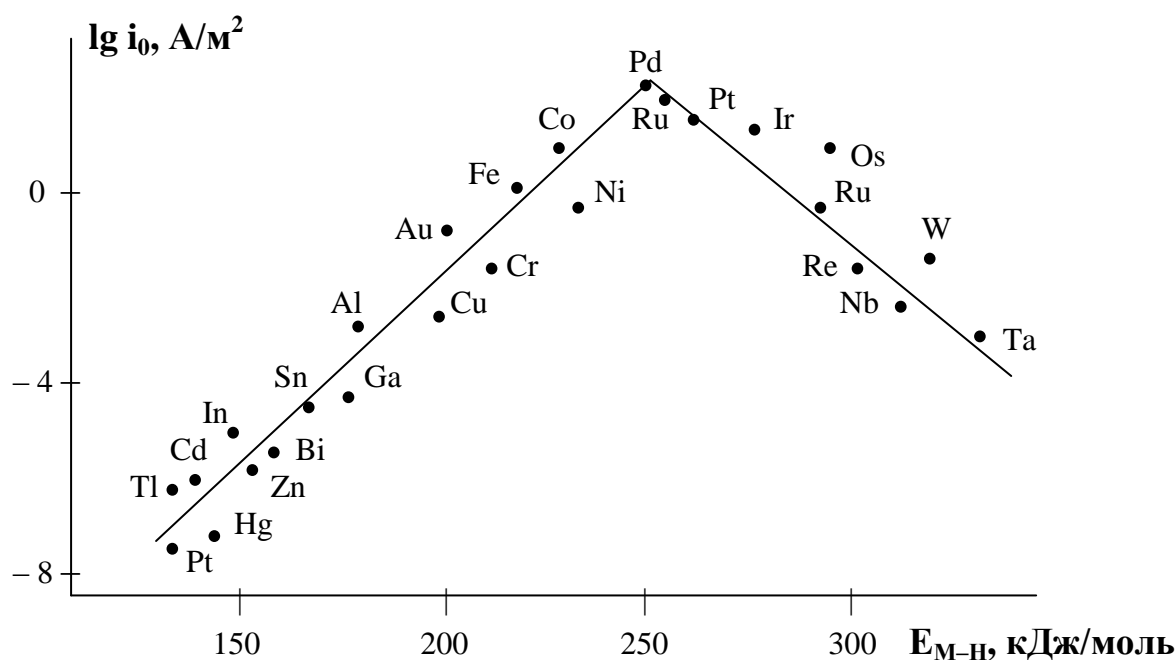


Рис. 2. Зависимость логарифма плотности тока выделения водорода от энергии кристаллической решетки

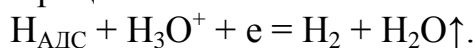
Также, энергия связи М – Н влияет на механизм разряда водорода. Все материалы можно разделить на три группы: с низкой, средней и высокой энергией адсорбции атомарного водорода [3].

1. Энергия адсорбции атомов водорода мала. Вероятность встречи адсорбированных на поверхности атомов водорода ничтожна и рекомбинации почти нет. Электрохимическая десорбция также невозможна из-за большого удаления адсорбированных атомов от катода и малой величины плотности их слоя на нем. В данном случае возможен медленный разряд ионов  $H^+$  (или  $H_3O^+$ ) с последующей быстрой рекомбинацией атомов водорода в прикатодном объеме электролита. Скорость разряда растет по мере увеличения энергии адсорбции. Такой механизм характерен для металлов с малой энергией адсорбции (Ag, Au, Zn, Cd, In, Hg, Pb, Tl), а также бинарных тугоплавких соединений с существенным вкладом ковалентных химических связей (бориды, карбиды, нитриды, силициды).

2. По мере возрастания энергии адсорбции увеличивается плотность слоя адсорбированных атомов и начинается процесс поверхностной рекомбинации. Скорость этого процесса при дальнейшем росте энергии адсорбции остается примерно постоянной в случае, если поверхность катода бездефектна, либо постепенно замедляется, если адсорбция имеет место, главным образом, на дефектах кристаллической решетки и границах зерен поликристалла. Адсорбированные атомы находятся все еще слишком далеко от поверхности катода, приближающиеся к ним ионы  $H_3O^+$  еще не могут оторвать электрон и электрохимическая десорбция не идет. Это характерно для таких металлов как Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Fe, Co и Ni.

3. При дальнейшем росте энергии адсорбции водорода формируется

плотный адсорбированный слой. Водород разряжается по механизму электрохимической десорбции



Механизм электрохимической десорбции характерен для металлов с высокой энергией адсорбции: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re.

### 1.3 Кинетика и механизм диффузии водорода в металлах и металлических осадках

Необходимой предварительной стадией диффузии водорода в металлах является активированная адсорбция, обусловленная интенсивными химическими силами взаимодействия, если адсорбция является чисто физической, диффузия в металле протекать не может. Причина этого – в атомарном строении металлического кристалла.

Для корректного описания процесса диффузионного транспорта водорода через систему покрытие – основа необходимо учитывать: бислойность электрода, перемещение границы раздела фаз покрытие/электролит, кинетику перехода водорода из гальванического осадка в подложку и возможные разрывы концентрации на границе их контакта, возможность локализации водорода в поверхностных слоях покрытия и подложки, прилегающих к границе соприкосновения, структурные изменения в твердых фазах, вызванные наводороживанием, и влияние исходных дефектов структуры металлов, кинетику реакции выделения водорода.

Решение общей задачи является весьма сложным. Обычно используют более простые модели.

*Модель А.* Если скорость распространения концентрационной волны в осадке меньше скорости его наращивания, распределение концентрации водорода по сечению осадка равномерно, а материал подложки и покрытия без дефектов (рис.3). С учетом принятых допущений уравнение, описывающее спад тока  $i$  проникновения водорода через мембрану при больших временах  $t$  наблюдения, будет иметь вид:

$$i(t) = nFC^0 \frac{(2/\sqrt{\pi} + 1) \cdot D_2^{1/2}}{2 + D_1/D_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (2)$$

Как видно, спад тока проникновения при больших временах обратно пропорционален  $\sqrt{t}$  и не зависит от толщины подложки.

*Модель В.* Выходная сторона мембраны свободна от электрохимического воздействия и водород не покидает подложку. Тогда для концентрации водорода на тыльной поверхности основы

$$C_H(0, \tau) = \frac{1}{1+a} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \exp \left[ -\pi^2 (2k+1)^2 \frac{\tau}{4} \right] \right\}, \quad (3)$$

*Модель С.* При электроосаждении металла водород локализуется в тонком слое покрытия толщиной  $L_2$ . Соответственно

$$\ln i(t) = \ln 2i_{\infty} - \frac{V^2 L_2^2}{4D_2} t, \quad (4)$$

где  $i_{\infty} = nFC^0D_2/L_2$ .

При больших  $\tau$  спад тока определяется характером распределения водорода по сечению покрытия. Если водород распределяется равномерно (модель А), то  $i(t)_{t \rightarrow \infty} \sim 1/\sqrt{t}$ ; если же локализуется в слое  $L_2$ , то  $\ln i(t)_{t \rightarrow \infty} \sim t$ . Это дает возможность идентификации указанных механизмов наводороживания.

Влияние конечной скорости распространения концентрационной волны водорода на форму кривых  $i(t)$  проникновения дается следующим уравнением

$$\ln[1 - i(t)/i(\infty)] = -(V^2/D_H)t. \quad (5)$$

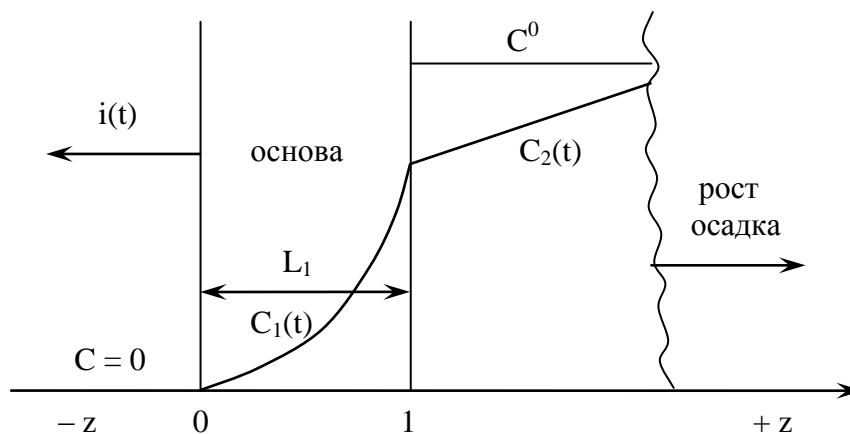


Рис. 3. Модель А

#### 1.4 Закономерности диффузии водорода при электроосаждении металлов

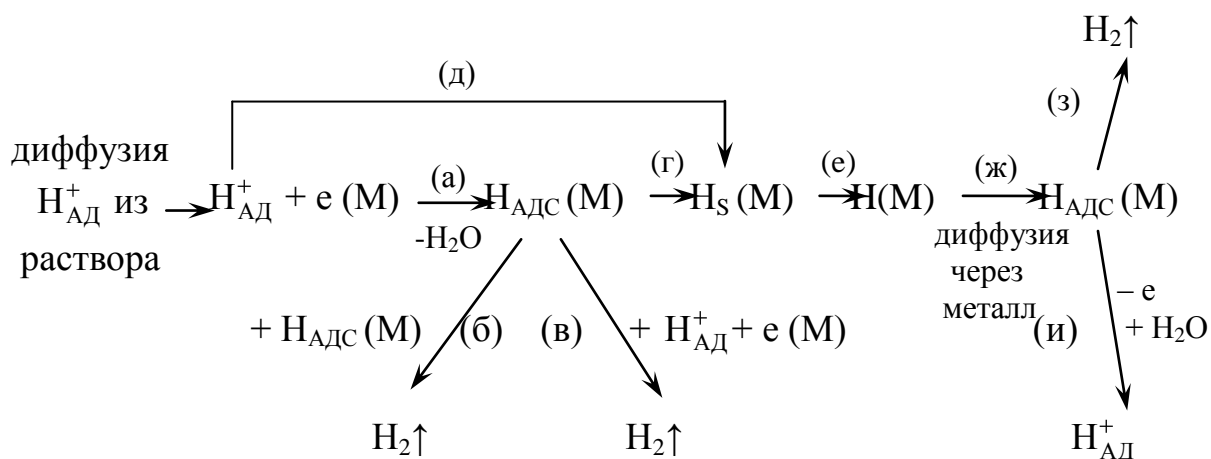
В процессе электролитического осаждения металлов возможно наводороживание осаждаемых покрытий, если наряду с основной катодной реакцией происходит выделение водорода. Возможны три вероятных пути включения водорода в катодный осадок: адсорбция атомарного водорода на поверхности растущего осадка, когда атомы водорода либо занимают узлы кристаллической решетки металла, либо располагаются между ними, образуя твердый раствор; образование гидридов с металлом покрытия, распадающихся затем с выделением водорода; механический захват водорода вследствие застраивания плоскостей в растущем осадке. Соотношение между этими механизмами наводороживания в каждом случае зависит от природы металла и условий электроосаждения.

Таким образом, наводороживание электролитических осадков металлов, протекая по трем возможным механизмам, является процессом, на который



влияет большее число факторов, чем на наводороживание основы. Поэтому, в частности, отсутствует связь между наводороживанием электроосажденного металла и перенапряжением водорода на нем.

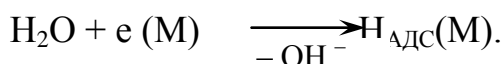
Схематически кинетическую схему процесса проникновения через мембрану электролитического водорода, разряжающегося в кислой среде, можно представить следующим образом:



До образования адсорбированной формы  $\text{H}_{\text{АдС}}(\text{M})$  на входной стороне мембраны водород разряжается по механизму Фольмера (а). Удаление  $\text{H}_{\text{АдС}}(\text{M})$  может протекать по химическому механизму Тафеля (б) либо электрохимическим путем, по реакции Хориути-Гейровского (в). Другая часть адсорбированного водорода  $\text{H}_{\text{АдС}}(\text{M})$  растворяется в приповерхностном слое металла (г). Внедрение водорода в приповерхностный слой может осуществляться непосредственно без стадии адсорбции (д).

Растворение водорода в приповерхностном слое металла мембраны может быть и результатом сочетания стадий (д) и (е). Обычные хемосорбционные состояния в конечном итоге обеспечивают степень заполнения поверхности водородом  $\theta_{\text{H}} < 1$ , а при  $\theta_{\text{H}} > 1$  происходит изменение структуры подложки. Далее протекает собственно диффузионный процесс в металле мембраны (е), (ж), а затем выход водорода на противоположную сторону в адсорбированной форме и его удаление с поверхности либо в виде молекулярного водорода (з), либо анодным окислением (и).

В щелочной среде стадия (а) записывается как



Количество проникающего в мембрану водорода в этом случае существенно меньше, чем при выделении из кислых растворов. Механизм элементарного акта проникновения водорода в железо состоит в одновременном протекании двух независимых процессов абсорбции и десорбции атомарного водорода в очень тонком приповерхностном слое железной мембраны, причем поток абсорбирующегося атомарного водорода превышает

десорбирующий. Одновременное существование этих потоков указывает на то, что они пространственно разделены, чему, видимо, должно способствовать значение  $\theta_H < 1$ .

## 1.5 Методы определения наводороживания металлов

*Метод импеданса* позволяет определять степень заполнения  $\theta$  поверхности атомарным водородом и основан на существовании связи между  $\theta$  и характеристическими временами переходных процессов на границе раздела электрод/электролит. Так, для маршрута разряд-электрохимическая десорбция при  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$  ( $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – коэффициенты переноса) и лэнгмюровских условиях адсорбции водорода

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{q_H F}{RT C_D} \theta (1 - \theta), \quad (6)$$

где  $\tau_1 = C_D(R_1 + R_2)$ ;  $\tau_2 = C_2 R_2$ ;  $R_1, R_2, C_2, C_D$  – элементы эквивалентной схемы, описывающей поведение электрода, на котором выделяется водород. Данная эквивалентная схема выполняется для катодно-поляризованного водородного электрода, если перенос заряда происходит преимущественно на одной из стадий, что несколько ограничивает применимость описываемого способа определения  $\theta$ .

Если удаление  $H_{АДС}$  осуществляется путем рекомбинации, зависимость степени заполнения поверхности атомарным водородом от перенапряжения можно получить интегрированием  $C_2(\tau_2/\tau_1), \eta$ -кривой. Величины элементов  $R_1, R_2, C_2$  и  $C_D$ , необходимые для расчета  $\tau_2/\tau_1$  и  $\theta$ , определяют из экспериментальных частотных зависимостей импеданса  $Z = Z' + jZ''$  графическими или аналитическими методами. В случае  $\tau_2 \gg \tau_1$ , когда на зависимости мнимой составляющей  $Z''$  импеданса от действительной составляющей  $Z'$  наблюдаются две хорошо разделенные полуокружности, величина  $\tau_2/\tau_1$  легко находится из этого графика. Частоты, соответствующие двум максимумам ( $Z''$ ) при  $\tau_2 \gg \tau_1$ , равны  $\omega_{m1} = (C_D R_1)^{-1}$  и  $\omega_{m2} = (C_2 R_2)^{-1}$ , где  $\omega$  – частота переменного тока. Следовательно,

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\omega_{m1}}{\omega_{m2}} \left( \frac{R}{R_1 + R_2} \right). \quad (7)$$

Частоты  $\omega_{m1}$  и  $\omega_{m2}$  более точно определяются не по графику в комплексной плоскости, а по зависимости  $Z''$  от  $\lg \omega$ . Две полуокружности на  $Z'', Z'$  – зависимости соответствуют средним заполнениям.

Для реакции выделения водорода на Fe-электроде в растворах  $H_2SO_4$  характерно  $\tau_2 \approx \tau_1$ ; две области релаксации в этом случае сильно перекрываются и в результате годограф импеданса близок к полуокружности с центром ниже вещественной оси. При сравнимых по величине  $\tau_2$  и  $\tau_1$  и погрешности измерения составляющих импеданса не более 2% определимы такие низкие  $\theta$ , как  $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ , т.е. импеданс электрода имеет довольно

высокую чувствительность к адсорбированному водороду. При  $\tau_2 \ll \tau_1$  годограф импеданса представляет собой полуокружность с центром на вещественной оси.

Если измерения импеданса проведены в интервале перенапряжений, в которых попадает максимум  $\tau_2/\tau_1$ , то при известных  $C_D$  и  $q_H$  можно найти фактор неоднородности поверхности  $f$  из уравнения:

$$\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)_{MAX}^{-1} = \frac{RTC_L}{q_H F} (f + 4), \quad (8)$$

а затем рассчитать степень заполнения:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{q_H F}{RTC_D} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{1 + f\theta(1-\theta)}. \quad (9)$$

*Электрогравиметрический метод* основан на сочетании гравиметрического адсорбционного метода и классических электрохимических методов. Он позволяет получить дополнительную информацию о характере адсорбционных процессов и строении двойного электрического слоя.

Электрогравиметрический метод состоит в том, что исследуемый образец высокодисперсного материала во время электрохимических измерений взвешивается в жидкости, находящейся в закрепленной ячейке. Регистрируются одновременно изменение электрических параметров (ток, потенциал или количество электричества) и изменение веса образца, обусловленные адсорбцией (или десорбцией) компонентов раствора. Водород в адсорбированном состоянии занимает определенный объем, который при десорбции заполняется водой. Таким образом, при десорбции водорода уменьшается выталкивающая сила и измеряемый вес увеличивается.

*Электрохимическое определение водорода с помощью твердого зонда* на основе концентрационной ячейки для лабораторных исследований процессов наводороживания металлов. Основными составляющими концентрационной ячейки являются проводник из твердого протонного электролита – кислого тетрагидрата уранилфосфата (КТУФ) и водородный электрод сравнения, который остается стабильным при контакте с КТУФ.

ЭДС концентрационной ячейки определяется уравнением Нернста:

$$E_{ячейки} = -RT/2F a_{H_2}(\text{металл})/a_{H_2}(\text{сравн}), \quad (10)$$

где  $a_{H_2}(\text{металл})$  и  $a_{H_2}(\text{сравн})$  – активности водорода в основном металле и в материале электрода сравнения. По мере выделения водорода и его растворения в металле электрода растет его термодинамическая активность, что приводит к изменению ЭДС ячейки. Одно из преимуществ измерения активности водорода этим способом связано с тем, что активность водорода в решетке находятся в равновесия с поверхностной активностью, что позволяет получить информацию о реакции выделения водорода.

*Методы мессбауэровской спектроскопии и рентгенографии* основаны

на исследовании состояния водорода в кристаллической решетке и изменения структуры металла непосредственно в процессе электролитического наводороживания.

Мессбауэровский спектрометр, блок-схема которого приведена на рис.4, работает в режиме постоянных ускорений. Источник  $^{57}\text{Co}$  (и) закреплен на подвижном штоке электродинамического движителя (9) и мессбауэровское излучение  $\gamma$ -фотонов (и) регистрируется с помощью пропорционального детектора (6), на входе которого находится коллиматор. Для проведения этих исследований используется специальная ячейка для осуществления наводороживания железа электролитическим методом непосредственно в процессе измерений (рис.5).

В разработанном методе расчета мессбауэровских спектров наблюдаемая форма спектров аппроксимируется выражением

$$N(\nu) = N_{\infty} \left( 1 - C_N \int_{-\infty}^{\infty} P(H_{hf}) L_G(\nu, H_{hf}) dH_{hf} \right) + f_{bcd}, \quad (11)$$

где  $N(\nu)$  – количество  $\gamma$ -квантов, зарегистрированных детектором при скорости поглотителя  $\nu$ ;

$N_{\infty}$  – количество  $\gamma$ -квантов, зарегистрированных при отсутствии резонансного поглощения;

$C_N$  – нормирующий коэффициент;

$L_G(\nu, H_{hf})$  – парциальный секстет, описывающий вероятность поглощения  $\gamma$ -квантов при скорости поглотителя или источника, если ядро находилось в магнитном поле  $H_{hf}$ ;

$f_{bcd}$  – фоновая функция, учитывающая геометрию эксперимента;

$P(H_{hf})$  – функция распределения сверхтонкого магнитного поля на ядрах.

*Метод вольтамперометрического определения наводороживания* металла основан на теории селективного растворения сплавов [4,7]. Сущность этого метода состоит в том, что между катодной и анодной поляризационными кривыми для металла можно выделить область потенциалов, в которой протекает реакция анодного окисления водорода, ранее сорбированного электродом при катодной поляризации.

Количество водорода, ионизирующегося из наводороженного металла, определяют по площади пиков на хроновольтамперометрических кривых. Положение пика может дать представление об энергии активации процесса диффузии водорода из металла. Коэффициент диффузии водорода можно определить из уравнения Рендлса-Шевчика:

$$i_H = 0,4465 \cdot (n \cdot F)^{3/2} \cdot C_0^H (\nu \cdot D_H)^{1/2} \cdot (R \cdot T)^{-1/2}, \quad (12)$$

где  $i_H$  – пик тока на циклической вольтамперограмме.

Необходимым условием применения этого метода является наличие специфических свойств электролита, в котором возможно селективное растворение водорода из металла.

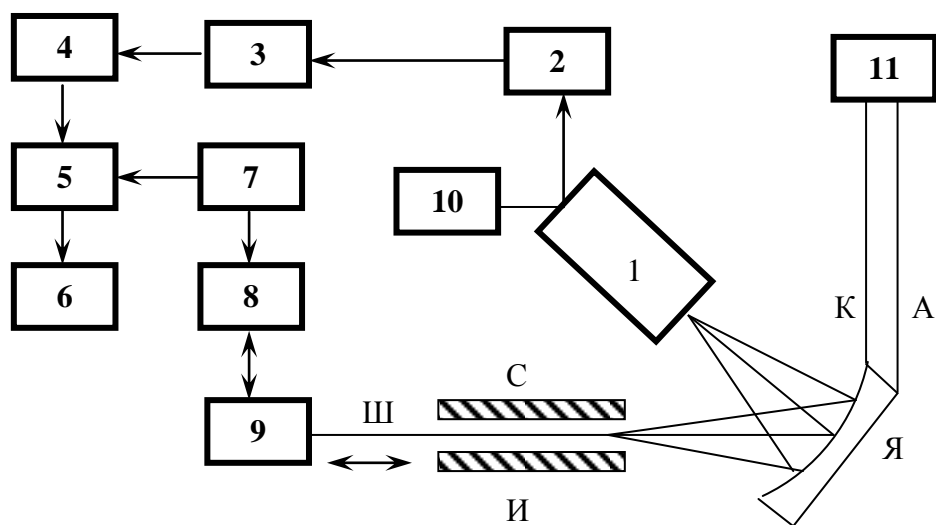
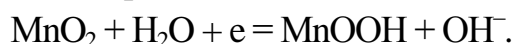


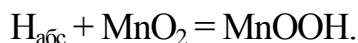
Рис. 4. Блок-схема мессбауэровского спектрометра. Условные обозначения: С-свинцовая защита; И-источник  $\gamma$ -квантов; Ш-шток движителя, Я-электролитическая ячейка; К-катод; А-анод; 1-пропорциональный детектор, 2-предусилитель, 3-широкополосный усилитель, 4-одноканальный анализатор, 5-временной многоканальный анализатор, 6-принтер, 7-генератор сигналов специальной формы, 8-блок обратной связи, 9-электродинамический движитель, 10-высоковольтный источник питания, 11-стабилизированный источник питания

Аналитический метод перманганатометрического титрования [8,9]. При пассивации металла (железа) перманганатом в состав пассивирующего слоя входят оксиды Mn (III) – Mn (IV). Это позволяет реализовать на границе мембрана/раствор практически равновесный потенциал обратимого электрода  $\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-$  за счет протекания реакции

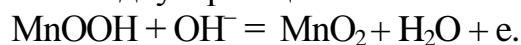


Хорошая обратимость этой реакции и глубина превращения оксидов марганца основаны на высокой подвижности поглощенного водорода.

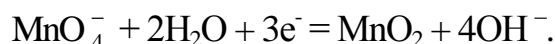
Атомно-растворенный водород  $\text{H}_{\text{абс}}$  диффундирующий через металлическую мембрану от катоднополяризуемой стороны к выходной ее стороне, должен энергично экстрагироваться из металлической решетки в поверхностный оксидный слой по химической реакции:



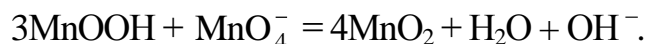
Поток химически поглощаемого оксидом водорода направляется к электродной поверхности оксида  $\text{MnO}_2$ , граничащей с раствором, где образующиеся группы  $\text{MnOOH}$  вступают в анодную реакцию:



Эту реакцию компенсирует сопряженная катодная реакция (потенциал-определяющая реакция электрода  $\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-$ ):



Суммируя эти две реакции, получим баланс электродных превращений:



Вводя в суммирование реакцию химического поглощения оксидом диффундирующего через металл водорода, приходим к общему электронейтральному балансовому превращению на выходной стороне мембраны:



Таким образом, в раствор поступают только ионы  $\text{OH}^-$ , повышающие pH раствора, и вода. Диоксид марганца образуется в твердой фазе – происходит наращивание слоя  $\text{MnO}_2$  на твердой поверхности металлической мембраны. За счет этого процесса переход ионов металла мембраны (железа) практически исключен. Если пренебречь растворимостью  $\text{MnO}_2$ , можно считать, что до полного исчерпания ионов  $\text{MnO}_4^-$  в растворе других ионов марганца не будет. Поэтому титр оставшегося количества ионов  $\text{MnO}_4^-$  в растворе, определяемый по щавелевой кислоте, по сравнению с исходным позволит определить эквивалентное количество продиффундировавшего водорода.

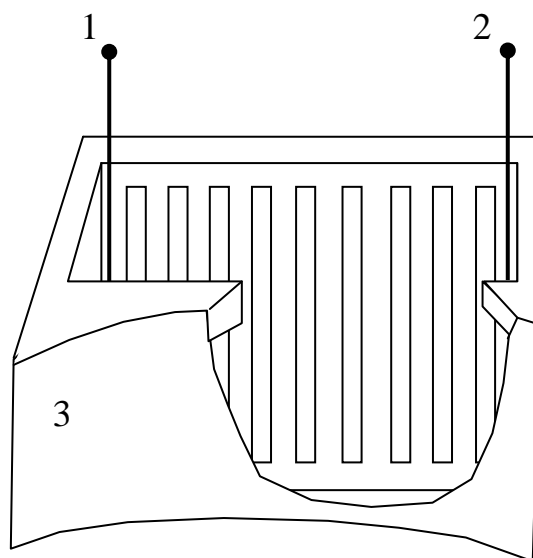


Рис. 5. Эскиз электролитической ячейки. Условные обозначения:

1–исследуемый образец (катод), 2 – платиновый анод, 3 – пенопластовый корпус

## 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Ячейка для электрохимических измерений

Работа проводится в сборной ячейке из оргстекла, которая включает два отсека: «поляризующий» и «диффузионный», между которыми жестко крепится металлическая мембрана с помощью уплотнений из фторопласта или винилпласта. Материалы, вносящие загрязнения (резиновые пробки, шланги и т.д.), должны быть исключены. Смазка кранов и шлифов должна осуществляться только рабочим раствором или используемым в работе растворителем.

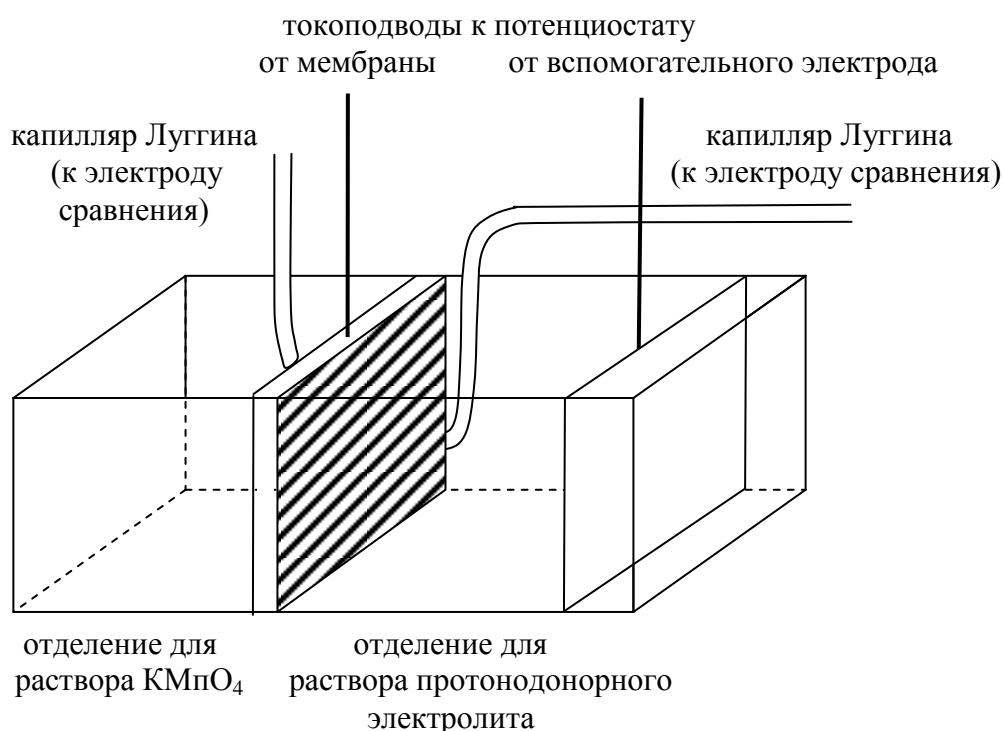


Рис. 6. Схема ячейки

### 2.2 Приготовление растворов для определения водорода

Раствор перманганата калия КМпО<sub>4</sub> 0,01 н готовят методом навески:

1. 0,16 г КМпО<sub>4</sub> «х.ч.» растворить в 500 мл дистиллированной воды.
2. Раствор нагреть до кипения и выдержать на кипящей водяной бане 1 ч.
3. Профильтровать через фильтрующую воронку в темную склянку с притертой пробкой.

0,01 н раствор щавелевой кислоты Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub>:

1. Щавелевую кислоту очистить перекристаллизацией.
2. Растворить 0,3 г Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> в 500 мл дистиллированной воды.

## 2.3 Порядок титрования

1. Отобрать 3 порции щавелевой кислоты по 25 мл в конические колбы для титрования.

2. В каждую колбу добавить по 15 мл 0,2 н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

3. Нагреть колбы до  $\sim 80^\circ\text{C}$ .

4. Титровать раствором  $\text{KMnO}_4$ . К концу титрования: колбу подогреть и дотитровать до появления устойчивого бледно-розового окрашивания.

5. Для расчета берется среднее значение объема  $\text{KMnO}_4$ . Нормальность раствора  $\text{KMnO}_4$  вычисляют по формуле:

$$N = \frac{N_1 \cdot V_1}{V}$$

где  $N_1$  – нормальность раствора щавелевой кислоты;

$V_1$  – объем раствора щавелевой кислоты, мл;

$V$  – объем раствора перманганата калия, мл.

## 2.4 Сборка ячейки

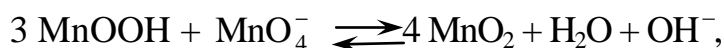
а) подготовить мембрану – мембрану зачистить наждачной бумагой и обезжирить спиртом;

б) закрепить мембрану в пазах ячейки;

в) заполнить ячейку – в диффузионную часть ячейки ввести точно отмеренный объем ( $\sim 30$  мл) титрованного 0,01 н раствора  $\text{KMnO}_4$ ; в поляризационную часть – 0,1 н  $\text{HCl}$ .

## 2.5 Методика измерений в поляризационной части ячейки

Для того, чтобы учесть изменение концентрации  $\text{KMnO}_4$  в диффузионном отсеке вследствие взаимодействия  $\text{MnO}_4^-$  с поверхностью мембраны, образования пленки  $\text{MnO}_2$  и установления равновесия



проводят «холостой» опыт той же длительности, что и в условиях поляризации, но при отсутствии раствора в поляризационном отсеке ячейки (до заполнения этого отсека). В «холостом» опыте, таким образом, появление водорода на стороне мембраны со стороны диффузионного отсека исключено.

К металлической мембране подводят капилляры Луггина от электролитических мостиков, связывающих поляризуемую и диффузионную стороны мембраны потенциметрической цепью с электродами сравнения. Электрод сравнения, соответствующий поляризационной стороне мембраны, подключают к потенциостату. Рабочий и вспомогательный электроды после



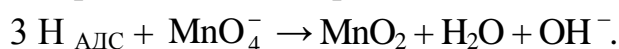
заполнения поляризационного отсека ячейки рабочим раствором подключают к потенциостату и задают на мембрану определенный потенциал в соответствии с заданием.

## 2.6 Обработка экспериментальных данных

Полученные в заданных условиях эксперимента (состав раствора, материал металлической мембраны, рабочая область потенциалов, длительность электролиза, температура) значения концентрации ионов  $MnO_4^-$  в диффузионном отсеке до и после поляризации катодной стороны мембраны в поляризационном отсеке определяют в соответствии с разделом 2.3. Каждый опыт повторяется 3 раза.

Установленное в «холостом» опыте изменение концентрации  $KMnO_4$  вычитают в последующем из данных, полученных в условиях катодной поляризации поляризационной стороны мембраны.

Зная исходную концентрацию ( $N_{исх}$ )  $KMnO_4$ , концентрацию  $KMnO_4$  после «холостого» опыта ( $N_{холост}$ ) и концентрацию  $KMnO_4$  в заданных условиях поляризации ( $N_{пол}$ ), рассчитывают количество  $KMnO_4$  ( $N_{хим}$ ), которое вступает в реакцию с протиффундировавшим на диффузионную сторону мембраны водородом согласно реакции



Результаты эксперимента по изучению влияния условий поляризации на изменение концентрации  $N(KMnO_4)$  и  $pH$  (в диффузионном отсеке), количество водорода  $H_{АДС}$ , диффундирующего через мембрану, а также устанавливающиеся равновесные значения потенциала  $MnO_2/MnO_4^-$  электрода (в диффузионном отсеке) заносят в таблицу.

Изменяющийся параметр катодной поляризации	$pH_{исх}$	$E (MnO_2/MnO_4^-)_{исх}, В$	$E (MnO_2/MnO_4^-)_{конеч}, В$	$N_{исх}(KMnO_4),$ г-экв/л	$N_{исх}(KMnO_4)_{сред},$ г-экв/л	$N_{холост} (KMnO_4),$ г-экв/л	$N_{холост} (KMnO_4)_{сред},$ г-экв/л	$N_{пол}(KMnO_4),$ г-экв/л	$N_{пол}(KMnO_4)_{сред},$ г-экв/л	$N_{хим} (KMnO_4),$ г-экв/л	$H_{АДС}, мг$

*Задание 1.* Определить зависимость количества протиффундировавшего через стальную мембрану водорода от потенциала на поляризационной стороне мембраны.

Время поляризации – по заданию преподавателя.

Концентрация раствора HCl – 0,1 г-экв/л.

Величина поляризации  $E_k$ , В: -0,2; -0,4; -0,6; -0,8, -1,0.

*Задание 2.* Определить влияние природы гальванического осадка на стальной подложке на скорость проникновения водорода через мембрану. В работе измерить толщину гальванических покрытий.

Время и величина поляризации – по заданию преподавателя.

Концентрация раствора HCl – 0,1 г-экв/л.

Гальванический осадок – отсутствует, никель, хром, железо, сплав железо-никель.

*Задание 3.* Определить зависимость скорости проникновения водорода через стальную мембрану от температуры предобработки мембраны.

Температура предобработки – 200, 300, 400, 500, 600°C.

Время предобработки – 1 час.

Концентрация раствора HCl – 0,1 г-экв/л.

Время и величина поляризации – по заданию преподавателя.

*Задание 4.* Определить скорость проникновения водорода через стальную мембрану.

Время поляризации, мин: 15; 30; 45; 60; 120; 180.

Концентрация раствора HCl – 0,1 г-экв/л.

Величина поляризации  $E_k$ , В – по заданию преподавателя.

*Задание 5.* Определить влияние состава протонодонорного электролита в поляризационном отсеке на скорость проникновения водорода через стальную мембрану.

Протонодонорный электролит – HCl 0,1 г-экв/л; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 г-экв/л; HCl 0,1 г-экв/л + тиомочевина 1 г/л; HCl 0,1 г-экв/л + желатина 1 г/л.

Время и величина поляризации – по заданию преподавателя.

## 2.7 Содержание и оформление отчета по работе

Отчет по работе должен включать:

1. Краткое изложение основных понятий по теме.
2. Изложение методики работы, расчетные формулы, схему установки для электролитического получения сплава и для проведения измерений.
3. Условия проведения эксперимента – материал, толщина, площадь мембраны; материал вспомогательного электрода; электрод сравнения; концентрация рабочих растворов; потенциал поляризации; время поляризации; температура опытов.
4. Экспериментальные данные, результаты обработки экспериментальных данных в таблице.
5. Обсуждение результатов работы и выводы.

## 2.8 Вопросы для самопроверки

1. На какие классы делятся металлы по характеру связи в соединениях Me-H?
2. Как зависит растворимость водорода от природы металла мембраны?
3. Как меняется растворимость водорода в сплавах в зависимости от природы легирующего компонента?
4. Как меняется характер зависимости тока проникновения водорода от времени?
5. Возможные пути включения водорода в катодные осадки, в материал электрода.
6. Механизм проникновения электролитического водорода через металлическую мембрану.
7. Какие процессы сопровождают взаимодействие водорода с металлами при электрохимических превращениях?
8. Два состояния адсорбированных атомов водорода на металлах.
9. Методы определения диффузии водорода через металлические мембраны.
10. Какие процессы позволяют реализовать обратимый  $\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-$  электрод на диффузионной стороне мембраны?
11. Как рассчитать концентрацию продиффундировавшего через мембрану водорода с помощью метода перманганатометрии?

## ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические основы электрохимии: учебник / Ю.Я.Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 424 с.
2. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 280 с.
3. Катодное выделение водорода на дисилицидах титана, вольфрама и молибдена и соответствующих металлах / В.А.Лавренко, А.Д.Чиркин, В.А.Швец // Доповіді Національної академії наук України, 2007, №7, С.98-103.
4. Гаврилова Н.В. Перспективы использования водорода в энергетике / Н.В.Гаврилова // Электротехнические комплексы и системы управления, 2008, №1, С.60-65.
5. Влияние концентрации компонентов раствора химического никелирования на топографию и микрорельеф Ni-P покрытий / И.В. Петухов // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 2 – С. 161-172.
6. Влияние водорода на аморфизацию сплавов железо-вольфрам, получаемых при электрохимическом синтезе / Ю.Д. Гамбург, Е.Н. Захарова // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 6 – С. 792-795.
7. Наводороживание Ni-пленок, полученных из сульфатных и сернокислых электролитов никелирования / А.В.Звягинцева, Ю.Г.Кравцова // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – Т.37, №5. – С.87.
8. Температурная и концентрационная (по  $H^+$ ) зависимости диффузии водорода через стальную мембрану в хлоридных растворах / Вигдорович В.И., Алексашина Е.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т.8, Вып.5. – С.842-852
9. Влияние рН и стимулятора наводороживания на константы скоростей катодного выделения и диффузии водорода в сталь в кислых сульфатных растворах / Л. Е. Цыганкова, Е.С.Косьяненко // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 3 – С. 296-304.
10. Исследование диффузии водорода через металлические мембраны: метод. указания / С.С. Попова, А.С.Лобановская. – Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-т, 1999. – 22 с.