

02;05;12

©1995

ПЕРЕНОС ВОДОРОДА В СЕРЕБРЕ

И.Е.Габис

Взаимодействие серебра с водородом вызывает большой интерес, поскольку его свойства существенно отличаются от хорошо изученных “классических” d -переходных металлов и до сих пор отсутствует феноменологическая модель, удовлетворительно описывающая экспериментальные данные. Ниже приводятся результаты, полученные на серебре методами десорбции при линейном нагреве (ДЛН) и водородопроницаемости, в частности, методом концентрационных импульсов (МКИ) [1], и предлагается адекватная модель переноса.

Эксперименты поставлены на автоматизированном комплексе, описанном в [2]. Образцы в ДЛН опытах представляли собой ленты фольги размерами $35 \times 1.5 \times 0.06$ мм. Мембраны для экспериментов по проницаемости имели толщину 0.5 мм и $\varnothing 25$ мм. Использовалось серебро чистоты 99.99%. После дегазации прокаливанием в вакууме при 1000 К очистка проводилась циклами окисления-отжига до прекращения заметного выделения окиси углерода. Адсорбцию водорода на серебре из молекулярной фазы в заметных количествах получить не удается, поэтому адсорбционные опыты велись с диссоциацией водорода на раскаленной вольфрамовой нити. Для получения импульсов адсорбционного потока в МКИ использовался тлеющий разряд.

“Неклассический” характер взаимодействия водорода с серебром можно проиллюстрировать следующими экспериментальными результатами. На рис. 1, а приведено семейство ДЛН-кривых, полученных при нагреве со скоростью 25 К/с после экспозиции в течение 10 минут. Видно, что десорбция происходит в составе двух фаз. После десорбции 1-й фазы всегда, пусть и в незначительных количествах, присутствует 2-я, однако высокотемпературная фаза может быть получена отдельно при температурах сорбции $T_a > 300^\circ\text{C}$. Большие количества водорода — вплоть до 100 моноатомных слоев с 1 см^2 поверхности образца, которые могут выделяться в ее составе, так же как и нехарактерная для десорбции кинетика, позволяют утверждать, что в формировании высокотемпературной фазы участвуют процессы, связанные с раствором.

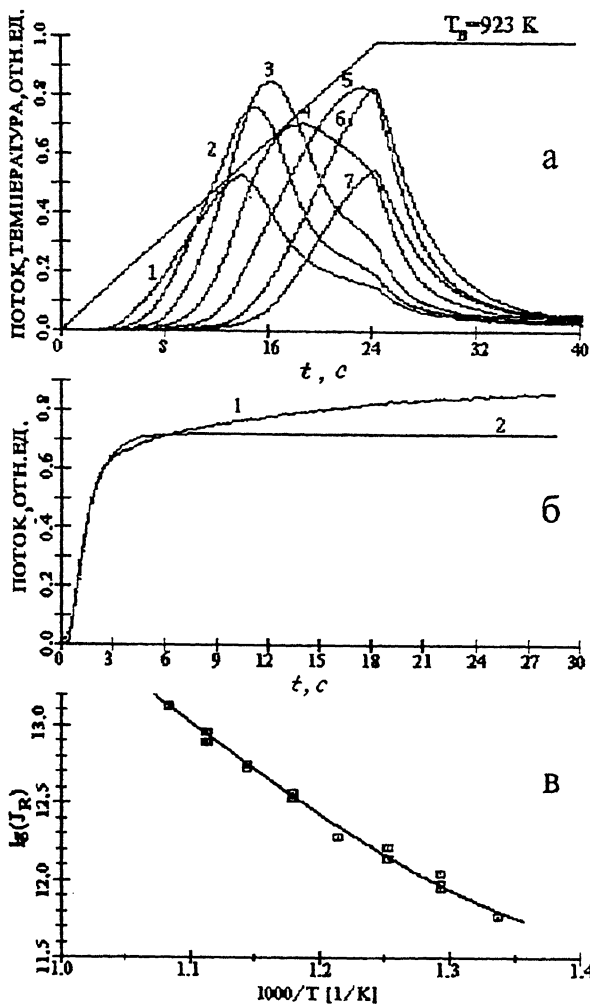


Рис. 1. Кривые десорбции водорода с серебра, полученные после экспозиции при температурах: 1 — 373 К, 2 — 423 К, 3 — 473 К, 4 — 523 К, 5 — 573 К, 6 — 623 К, 7 — 673 К. Нагрев до $650^\circ C$ со скоростью 25 К/с (а). 1 — кривая установления потока водорода через серебряную мембрану при $T = 600^\circ C$, 2 — классическая кривая установления стационарного потока (б).

Аррениусовская зависимость квазиравновесного потока водорода через серебряную мембрану (в).

Эксперименты по проникновению водорода через мембрану велись при $T > 700 K$. При подаче водорода на входную сторону дегазированного образца кинетика установле-

ния стационарного потока неклассическая: поток очень долго не выходит на стационар после прохождения довольно быстрого фронта. На рис. 1, б приведена одна из таких кривых (1), и для сравнения — модельная классическая кривая (2). Аррениусовская зависимость квазиравновесного потока сквозь мембрану J_R , полученная после регистрации серии изотерм [3], оказалась не прямолинейной, как при классической проницаемости, а изогнутой, как на рис. 1, в.

Разработанный нами МКИ [1] основан на анализе Фурье-разложения импульсного потока водорода, проникающего через мембрану, и позволяет исследовать кинетику переноса в сложных диффузионных системах, производить выбор среди нескольких моделей, определять величины кинетических констант, влияющих на перенос. На серебре такие эксперименты были поставлены в диапазоне температур 718–968 К. Прежде всего для обработки результатов были использованы модели, описанные в [4].

1. Классическая модель для d -переходных металлов, осложненная обратимым захватом диффузанта в ловушки неограниченной емкости.

2. Классическая диффузия с затрудненными адсорбционно-десорбционными процессами.

3. Диффузия по двум параллельным независимым каналам.

4. Двухканальная диффузия с обменом между каналами.

Оказалось, однако, что ни одна из них не в состоянии одновременно описать результаты и ДЛН, и МКИ экспериментов.

Предлагаемая модель переноса водорода в серебре основана на предположении о низких скоростях перехода атома водорода из растворенного состояния на поверхность в обратном направлении. При проникновении (см. рис. 1, б) из-за низкой скорости растворения диффузия по границам зерен может конкурировать с транскристаллической, таким образом возникают два канала для диффузии. Перенос по границе зерна определяет быструю кинетику нарастания фронта кривой проницаемости, а транскристаллическая — последующий медленный рост. В процессе зернограничного переноса некоторое количество диффузанта растворяется в объеме зерен. Это приводит к возникновению и постепенному нарастанию обратного потока выхода из объема на поверхность зерен (в том числе и на выходную поверхность мембраны).

В экспериментах по ДЛН в процессе экспозиции атомы на поверхности зерна имеют некоторую вероятность раствориться, а те, что внутри микрокристаллика, — выйти на поверхность. Чем выше температура сорбции, тем большая

доля водорода попадает внутрь зерен и тем меньшая остается на их поверхности из-за возрастающей скорости десорбции. Выделение водорода из растворенного состояния, требующее преодоления активационного барьера, приводит к появлению высокотемпературной фазы на ДЛН-кривых.

Каждое зерно поликристалла серебра является в такой модели "потенциальным ящиком" для диффузанта, ограниченным высокими потенциальными барьерами, вероятность отразиться от которых выше, чем их преодолеть. Приведенные качественные соображения можно выразить следующей формулировкой граничной задачи для переноса водорода через мембрану.

Рассмотрим одномерную задачу для пластины толщиной l , $x \in [0, l]$. Обозначим индексами 1 и 2 величины, относящиеся соответственно к зернограничному и транскристаллическому каналу, а индексами 0 и l — величины, относящиеся к поверхностям пластины: поверхность $x = l$ обращена в сторону высокого давления или диссоциатора водорода. Будем считать, что величины констант скоростей перехода с поверхности в объем χ и в обратном направлении η на свободных, граничащих с газовой фазой поверхностях зерен не отличаются от их значений на внутренних поверхностях. Пусть L — средняя суммарная длина границ зерен на 1 см^2 любого сечения, параллельного поверхностям мембраны. Для среднего размера микросталлов 0.25 мкм получим, считая их кубиками, $L = 80 \text{ см}^{-1}$. Обозначая концентрацию водорода на поверхности зерен буквой N , для соответствующей объемной концентрации получим $C_1(x) = L \cdot N(x)$, $x \in [0, l]$.

Усредненная концентрация водорода, растворенного в зернах, C_2 определяется балансом $l(dC_2/dt) = \nu_{sol_0} + \nu_{sol_l} - \nu_{dsl_0} - \nu_{dsl_l} + \nu_{1 \rightarrow 2} - \nu_{2 \rightarrow 1}$ плотностей потоков:

1) растворения с выходной и входной сторон мембраны

$$\nu_{sol_{0,l}} = \chi N_{0,l};$$

2) обратных потоков выхода на ее поверхности

$$\nu_{dsl_{0,l}} = \eta C_2;$$

3) прямого и обратного потоков с боковых поверхностей зерен серебра в их объем $\nu_{1 \rightarrow 2}$ и из объема на боковые поверхности $\nu_{2 \rightarrow 1}$. Площадь боковых поверхностей зерен, приходящаяся на 1 см^2 поверхности мембраны, равна lL , поэтому

$$\nu_{1 \rightarrow 2} = lL\chi N_{cp} = \chi \int_0^l C_1(\tau) d\tau \text{ и } \nu_{2 \rightarrow 1} = lL\eta C_2.$$

Таким образом, для концентрации C_2 имеем

$$l \frac{dC_2}{dt} = \chi \left[N_l + N_0 + \int_0^l C_1(\tau) d\tau \right] - \eta C_2(2 + lL). \quad (1)$$

Для входной поверхности мембраны ($x = l$) выполняется следующий баланс плотностей потоков адсорбции, десорбции, растворения в зерне, выхода из растворенного состояния на поверхность и потока, переносимого по границам зерен: $dN_l/dt = \nu_{ads} - \nu_{des} - \nu_{sol} + \nu_{dsl} - J_1$. Аналогичное выражение для выходной поверхности ($x = 0$): $dN_0/dt = -\nu_{des} - \nu_{sol} + \nu_{dsl} + J_1$. Записывая все потоки в явном виде, получим граничные условия

$$\frac{dN_l}{dt} = \nu_{ads} - bN_l^2 - \chi N_l + \eta C_2 - D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x}, \quad x = l, \quad (2)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = -bN_0^2 - \chi N_0 + \eta C_2 + D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x}, \quad x = 0, \quad (3)$$

в которых D_1 — коэффициент диффузии водорода по поверхности зерен серебра и b — константа скорости десорбции; ν_{ads} — плотность адсорбирующегося потока атомов или ионов водорода либо скорость адсорбции из молекулярной фазы $\nu_{ads} = s\mu p_l$, где s — коэффициент прилипания, μ — газокинетический коэффициент, p_l — давление. Перенос по границам зерен будет описываться выражением

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \chi C_1 + L\eta C_2, \quad x \in [0, l]. \quad (4)$$

Дифференциальные уравнения для концентраций (1) и (4) с граничными условиями (2), (3) представляют граничную задачу, описывающую перенос водорода в рекристаллизованной серебряной фольге.

Для стационарного потока через мембрану J придем к выражению, аналогичному полученному в [3]: $\sqrt{1 - j/s\mu p_l} - \sqrt{j/s\mu p_l} = j/J_R$, где величина квазиравновесного потока дается формулой

$$J_R = \sqrt{\frac{s\mu p_l}{b}} \left(\frac{\chi}{2} + L\sqrt{D_1\chi} \operatorname{cth} \sqrt{\frac{\chi}{D_1} l} \right). \quad (5)$$

Его аррениусовская зависимость действительно должна состоять из двух перекрывающихся участков с различными наклонами. Наклон высокотемпературного участка — 114 кДж/моль — дает возможность, используя данные [5], получить оценку энергии активации растворения $E_\chi = 85 \pm \pm 15$ кДж/моль.

Применение предлагаемой модели для обработки результатов экспериментов по МКИ привело к отличному совпадению экспериментальных и модельных кривых. В результате получены приведенные на рис. 2 аррениусовские

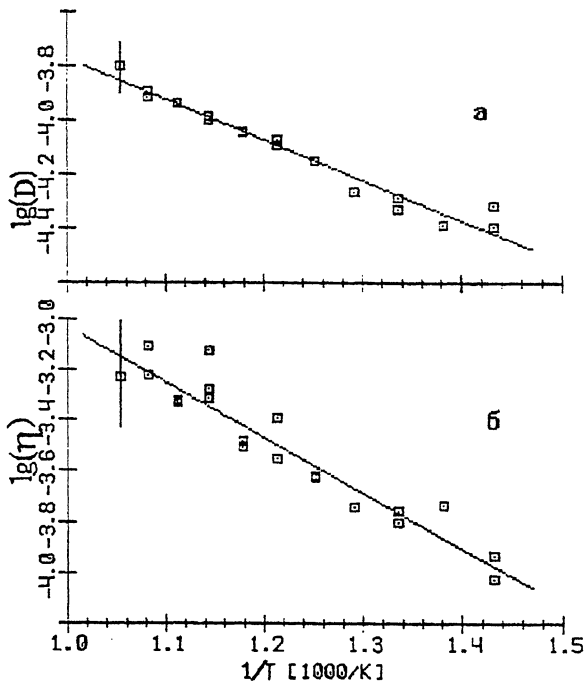


Рис. 2. Аррениусовские зависимости: а — коэффициента диффузии водорода по границам зерен в серебре, б — константы скорости выхода из объема на поверхность.

зависимости коэффициента зернограничной диффузии водорода D_1 и константы скорости его выхода из растворенного состояния η с энергиями активации $E_{D_1} = 28 \pm 3$ кДж/моль и $E_\eta = 42 \pm 8$ кДж/моль.

Таким образом, из полученных данных следует, что зерно поликристалла серебра действительно является потенциальным ящиком для атома водорода. В [5] низкая скорость хемосорбции водорода на серебре связывается с отсутствием, в отличие от d -переходных металлов, свободных мест в d -оболочке возле уровня Ферми. В данной работе продемонстрированы еще два отличия: высокий энергетический барьер, затрудняющий переходы между адсорбированной фазой и раствором, и достаточно высокая скорость миграции по границам зерен, позволяющая зернограничному каналу конкурировать с транскристаллическим при проникновении водорода при повышенных температурах. d -переходные металлы, например никель и палладий, обнаруживающие классическое поведение, имеют при этом преобладание транскристаллического канала над зерногранич-

ным и высокие скорости обмена между фазами адсорбата и раствора [6], поскольку при повышенных температурах наблюдается локальное равновесие между ними.

Высокая скорость зернограницной диффузии может объясняться гораздо меньшей энергией связи атома водорода с поверхностью серебра, чем, скажем, никеля (соответственно 160 и 310 кДж/моль — см. [5]). *d*-электроны участвуют в образовании хемосорбционной связи, которая носит отчасти ковалентный характер у никеля и других *d*-переходных металлов [7]. У металлов Ib группы *d*-оболочка заполнена и в создании этой связи не участвует. Разница в энергиях может влиять и на величину барьера для растворения водорода. Поскольку поверхность твердого тела не представляет собой просто обрыв кристаллической решетки, а влияет и на приповерхностные области, можно предположить, что существенно более низкие, чем на серебре, уровни энергии для водорода, адсорбированного на никеле, приводят и к понижению энергетических барьеров для растворения.

Список литературы

- [1] Габис И.Е., Ермаков А.В. // ФХММ. 1989. В. 4. С. 64–69.
- [2] Габис И.Е., Курдюмова А.А., Тихонов Н.А. // Вестник СПбУ. Сер. 4: Физ.-хим. 1993. В. 2. № 11. С. 77–79.
- [3] Габис И.Е., Курдюмов А.А., Лясников В.Н. // ФХММ. 1985. Т. 21. В. 5. С. 120–121.
- [4] Бекман И.Н., Габис И.Е., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А., Лясников В.Н. // Обзоры по электронной технике. Сер. 7. 1985. В. 1 (1084). 63 с.
- [5] Габис И.Е., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А. // Вопр. электр. тв. тела. Л.: Изд. ЛГУ, 1989. В. 11. С. 78–90.
- [6] Гаибс И.Е., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А. // Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 296 с.
- [7] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Потехина Н.Д., Соловьев С.М. // Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 296 с.

Поступило в Редакцию
9 февраля 1995 г.