

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА
ИЗ СПЛАВА ПАЛЛАДИЙ СЕРЕБРО**

Лю Юйчэнь

Научный руководитель: к.ф.-м.н., старший преподаватель В.С. Сыпченко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 2718294366@qq.com

**INFLUENCE OF ELECTRIC FIELD ON HYDROGEN DESORPTION
FROM ALLOY PALLADIUM SILVER**

Liu Yuchen

Scientific supervisor: Ph.D., teacher V.S. Sypchenko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 2718294366@qq.com

***Abstract.** The results of the study of hydrogen accumulation in the palladium-silver alloy (Pd–40Ag) after electrolytic saturation in D₂SO₄ are presented. A significant shift (by $\Delta T \approx 70^\circ \text{C}$) in the position of the maxima of the thermal gas desorption of hydrogen and deuterium to the low-temperature region has been found. It is assumed that this shift of the temperature peak is related to the influence of the electric field and depends on the heating method. The isotope effect is relatively weak.*

Введение. В настоящее время сплавы палладия находят весьма ценное применение в сплаве с другими металлами. Например, сплавы сорок шестого элемента с серебром применяют в аппаратуре связи (изготовление контактов), в ювелирном деле, зубоорудной практике (зубные протезы) и даже идут на изготовление деталей кардиостимуляторов. Изучение сплавов палладия с серебром актуально и для водородной энергетики, так как водород активно диффундирует через палладий для глубокой очистки водорода. Под небольшим давлением газ пропускают через закрытые с одной стороны палладиевые трубки, нагретые до 600 °С. Водород быстро проходит через палладий, а примеси (пары воды, углеводороды, кислород, азот) задерживаются в трубках. Для удешевления процесса используют не чистый палладий, а сплавы с серебром.

Частицы, адсорбированные на поверхности, обладают определенной энергией связи с поверхностью, и скорость их десорбции определяется фактором Больцмана. Увеличение температуры поверхности приводит к росту скорости десорбции, а десорбированные частицы могут быть обнаружены при помощи масс-спектрометров. Изучение таких зависимостей скорости десорбции может дать информацию об энергии связи адсорбата с поверхностью, а точнее об энергии активации десорбции (E_{des}) [1]. Целью работы является получение закономерности влияния скорости нагрева и электрического поля на десорбцию изотопов водорода из сплава палладий-серебро.

Материал и методика исследований. Наличие процесса разряда ионов водорода представляет собой необходимое условие наводороживания палладия в водных средах. В качестве объекта исследования использовался сплав Pd–40Ag. Насыщение изотопами водорода проводилось в 1М D₂SO₄

плотность тока $j = 40 \text{ А/см}^2$, время $t = 20 \text{ мин}$. Нагрев исследуемых образцов производился тепловым излучением и прямым пропусканием тока (джоулево тепло) через исследуемый образец.

Результаты исследований. На рис. 1 представлены зависимости интенсивности изотопов выхода от температуры при различных скоростях нагрева. На всех зависимостях наблюдается 2 пика, первый пик соответствует десорбции водорода из палладия, а второй пик из серебра. Полученные данные при скорости нагрева 1 град/с хорошо согласуются с результатами представленными в [2]. Из рис. 1 а-в видно, что по мере увеличения скорости нагрева температурные пики смещаются в область более высоких температур [1], не зависима от изотопа. В случае же увеличения массы изотопа, наблюдаются небольшие сдвиги $\sim 0,2 \text{ эВ}$ (таб. 1) в область повешенных температур и этот воздвиг наиболее выражен при малых скоростях нагрева.

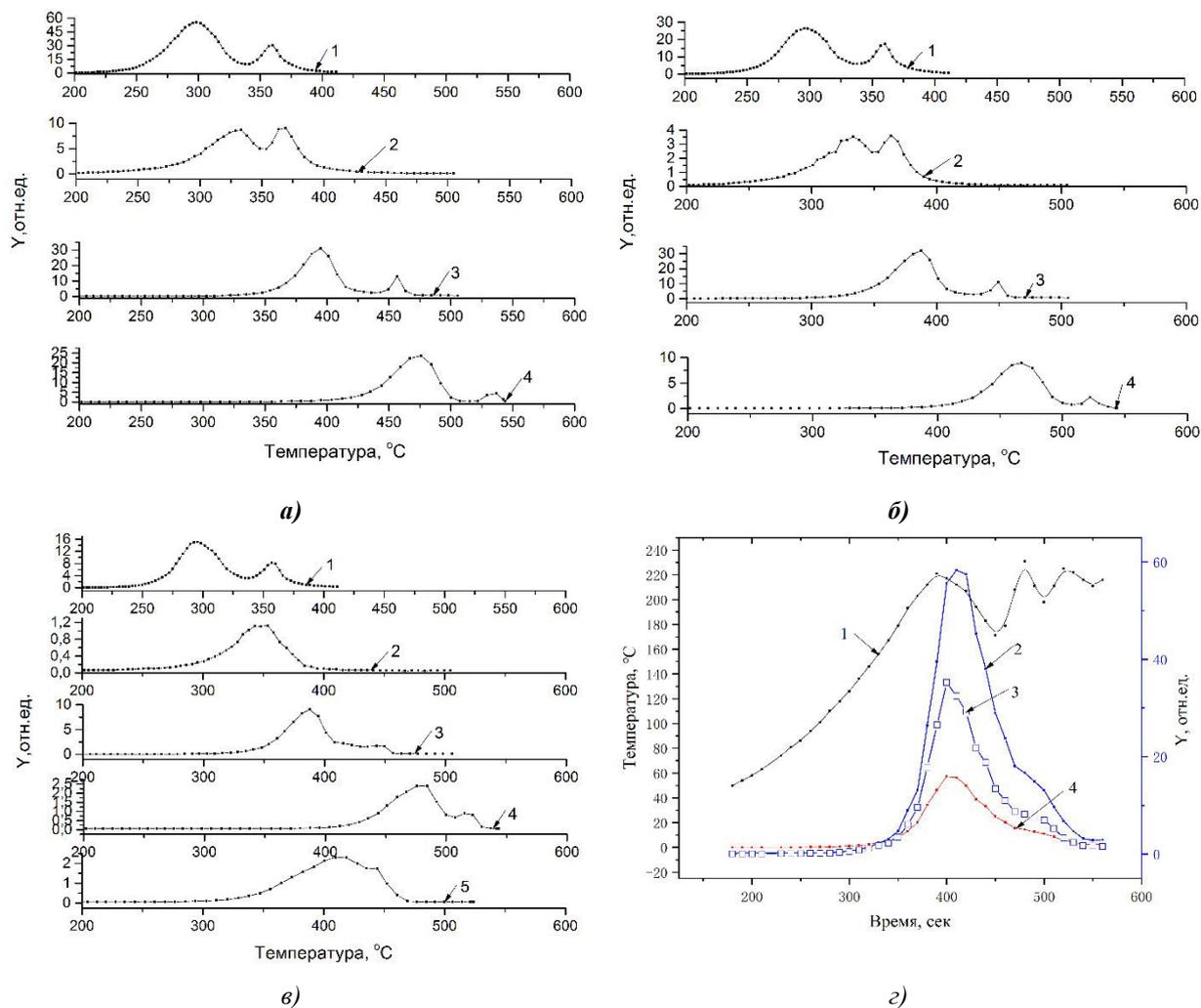


Рис. 1. Зависимость интенсивности выхода изотопов водорода а) – H₂ б) – D₁, в) – D₂ от температуры при различных скоростях нагрева в стальной ячейке: 1 - 1 град/с; 2 – 1,6 град/с; 3 – 2,3 град/с; 4 – 2,9 град/с. г – Зависимость интенсивности выхода и температуры H₂, D₁, D₂ от времени при нагреве джоуливым теплом

На рис. 1г приведен спектр выхода изотопов водорода при скорости нагрева 1 град/с джоуливым теплом. Сравнивая данные рис. 1 а и г по температурным пикам видно, что при нагревании прямым пропусканием тока через образец приводит, что пик наблюдается в области 220 °C (кривая 1 на рис. 1г), а

при тепловом 290 °С. Разность по температурам составляет 70 °С, такое расхождение очевидно связано с влиянием электрического поля на десорбированную частицу.

В таблице 1 предоставлены результаты, рассчитанные по формуле Редхеда, энергии активации E_{des} полученные из рис. 1 а-в

$$E_{des} = kT_{\max} \left(\ln \left(\frac{v_1 T_{\max}}{\beta} \right) - 3,64 \right)$$

где $\beta = dT/dt$ – скорость нагрева, чистота колебаний атомов $v_1 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постоянная Больцмана.

Таблица 1

Энергия активации изотопов водорода

Скорость нагрева β , °С/с	H_2		DH		D_2	
	E_{dPd} , эВ	E_{dAg} , эВ	E_{dPd} , эВ	E_{dAg} , эВ	E_{dPd} , эВ	E_{dAg} , эВ
1	1,61	1,99	1,78	1,99	1,78	1,98
1,6	1,69	1,79	1,69	1,77	1,74	1,91
2,3	1,84	2,02	1,82	2,00	1,82	1,98
2,9	2,03	2,17	2,03	2,17	2,08	2,23

Смещение положения максимумов выделения водорода в низкотемпературную область для сплава палладий-серебро при нагреве электрическим током можно связать с достаточно большими сечениями рассеяния электронов проводимости на атомах водорода, высокими энергиями свободных электронов вблизи уровня Ферми, возможностью передачи электроном при соударении с легким примесным атомом существенно большей энергии- в M_i/M_H раз, чем при соударении с тяжелым атомом и рассеянии на фононах. При плотностях тока проводимости в наших экспериментах порядка 40 А/см^2 , удельном сопротивлении $120 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, плотности свободных электронов вблизи уровня Ферми $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ подводимой плотности энергии достаточно для разогрева проводника до температур соответствующих равновесному термостимулированному диффузионному выходу водорода из металлов. В этих условиях наличие легкой, подвижной водородной атмосферы в металлах создает условия для реализации неравновесных процессов выхода водорода из металлов: электромиграция и электромагнитные стимулирующие эффекты в ИК области.

Изотопный эффект выражен относительно слабо, но проявляется тенденция к увеличению температурных смещений для легких изотопов при наличии неравновесной составляющей в подводимой энергии, стимулирующей выход изотопов водорода из металлов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М: Мир, 1989. – 564 с.
2. Сыпченко В.С., Никитенков Н.Н., Сигфуссон Т.И., Тюрин Ю.И. и др. Особенности накопления водорода в металлах при насыщении в плазме, электролите и в водородной атмосфере под давлением // Известия РАН. Серия физическая – М. 2012. – Т.76 – №6. – С. 794 – 797