Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1(22)′2004
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-3.pdf

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ВОДОРОДА НА АКТИВНОСТЬ Ag В СПЛАВЕ $Ag_{0.4}Pd_{0.6}$. ВОЗМОЖНЫЙ ЭЛЕКТРО-ХИМИЧЕСКИЙ ВОДОРОДНЫЙ СЕНСОР

Ечмаева Е. А. (ИЭМ РАН), **Осадчий Е.Г.** (ИЭМ РАН)
euo@iem.ac.ru

Палладиевые сплавы известны своей способностью пропускать водород. Проводилось много исследований по влиянию добавок различных элементов на растворимость водорода в различных сплавах Pd. Интересно, что добавление Ag нелинейно влияет на растворимость водорода в палладии [1].

В работе было рассмотрено влияние растворения водорода на химическую активность Ag для сплава $Ag_{0.4}Pd_{0.6}$, поскольку для этого сплава зависимость давления водорода от концентрации растворенного водорода в сплаве практически линейна в диапазоне 0-1,2 бар [1].

При поглощении водорода сплавом $Ag_{0.4}Pd_{0.6}$ при температуре 323 К мольная доля серебра в сплаве уменьшается

$$x(Ag) = n(Ag)/ (n(H) + n(Ag) + n(Pd))= n(Ag)/(n(H)+1), \quad (1)$$

где n(H) – количество моль водорода при данной температуре и давлении;
n (Ag) - количество моль серебра в сплаве $Ag_{0.4}$ $Pd_{0.6}$ (0,4 моль);
n (Pd) - количество моль палладия в сплаве $Ag_{0.4}$ $Pd_{0.6}$ (0,6 моль).

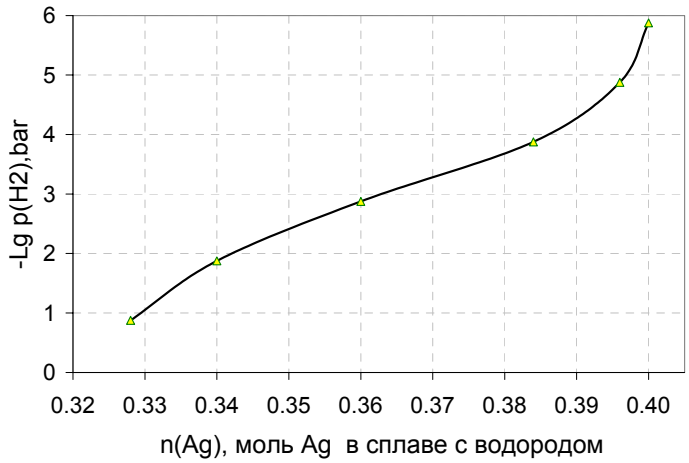

Рис. 1 – Зависимость мольной доли Ag в сплаве с водородом от давления водорода

Мольная доля изменяется в пределах 0,33< x(Ag)<0,4. Принимая идеальным поведение всех компонентов сплава, изменение активности серебра и связанное с ним изменение потенциала (ΔE) можно определить из уравнения Нернста:

$$\ln a^*(Ag)-\ln a(Ag)=nF\Delta E / RT, \quad (2)$$

где a*(Ag)=0,4 – мольная доля Ag в сплаве при pH_2=0,
a(Ag) – мольная доля Ag в сплаве при pH_2=1 бар,
n=1 - величина заряда иона серебра,
F=96485, 31 Кл/моль – константа Фарадея,
E – ЭДС ячейки в вольтах

Как видно из графика на рис. 2, при температуре 323К и изменении давления водорода от 0 до 1 бар ΔE составляет около 6 мВ.

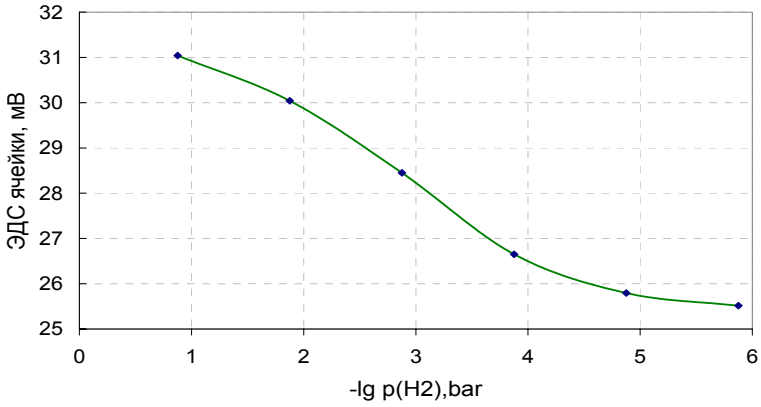

Рис. 2. – Зависимость ЭДС ячейки от давления водорода

Экспериментальные измерения возможно осуществить в следующей электрохимической ячейке, содержащей твердый электролит Ag_4RbI_5

$$(-)\ Au \mid Ag \mid Ag_4RbI_5 \mid Ag_{0.4}Pd_{0.6}, pH \mid Au\ (+) \qquad (A)$$

Ячейка находилась в кварцевом корпусе в печи вместе с термопарой при постоянном токе водорода или аргона при атмосферном давлении (Рис. 3).

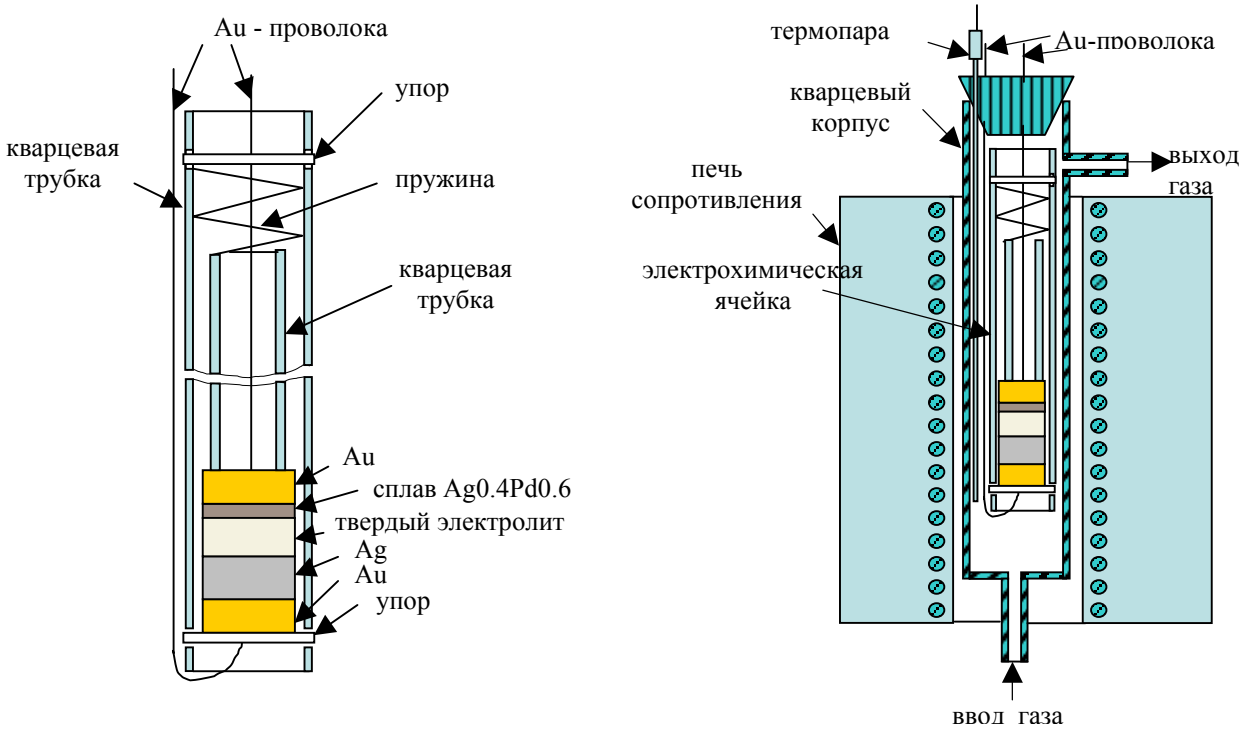

Рис. 3. - Схема установки

Были определены кинетические зависимости ΔE=f(t) при различных температурах. Опыт проводился следующим образом: сначала через ячейку происходил постоянный ток аргона при атмосферном давлении, устанавливалось равновесие, после чего аргон заменялся на водород при том же давлении, после достижения равновесия водород снова заменялся на аргон. На рис. 4 приведены кривые, показывающие изменение ЭДС ячейки во времени при насыщении серебро–палладиевого сплава и последующем его обеднении водородом при разных температурах.

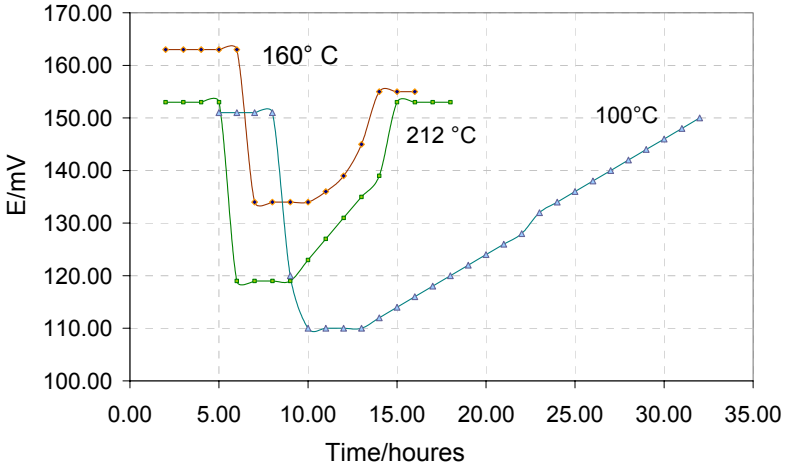

Рис. 4. – Экспериментальные кривые изменения ЭДС ячейки при разных температурах

Таблица 1.

Оценочные результаты измерений ЭДС при изменении давления в ячейке

T, K	*E*(A), мВ		Δ*E*, мВ
	p_{H2}= 0	p_{H2}=1 bar	
373	150	110	40
433	163	135	28
485	153	119	34

Очевидно, что экспериментальные результаты примерно в 5 раз больше рассчитанного значения. Результаты пересчета ЭДС на активность по уравнению (3) приведены на рис. 5.

$$\ln a^*(Ag)-\ln a(Ag)=nF\Delta E / RT, \quad (3)$$

где a*(Ag)=0,4 – мольная доля Ag в сплаве $Ag_{0.4}Pd_{0.6}$ при pH_2=0,

a(Ag) – мольная доля Ag в сплаве при pH_2=1 бар,

n=1 - величина заряда иона серебра,

F=96485,31 Кл/моль – константа Фарадея,

$\Delta E = E_1 - E_2$ изменение ЭДС ячейки в вольтах, E_1- значение ЭДС при атмосферном давлении водорода, E_2- значение ЭДС при атмосферном давлении аргона.

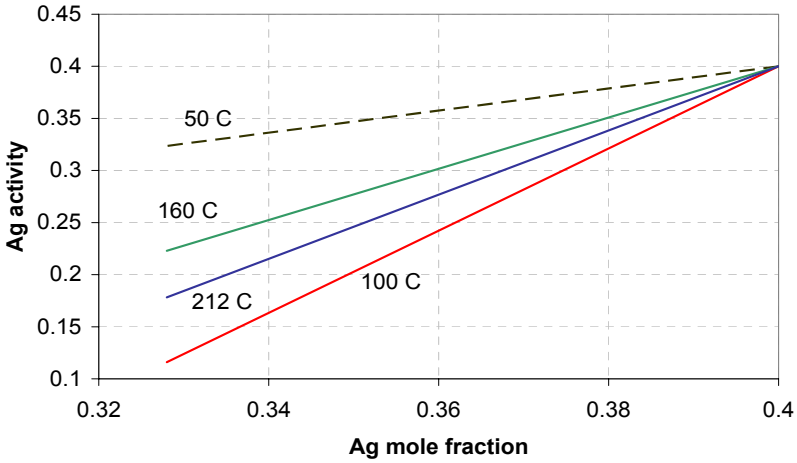

Рис. 5. – Зависимость активности Ag от мольной доли Ag при разных температурах

Результаты свидетельствуют о значительном отклонении активности серебра в тройном сплаве AgPdH от расчетных значений и являются основанием для проведения детальной калибровки электрохимической ячейки в широком диапазоне температур и давлений водорода как перспективного водородного сенсора. Необходимо отметить, что из всех элементов ячейки водород взаимодействует только с серебро-палладиевым сплавом, а также высокую стабильность

(±0,1 мВ) ЭДС ячейки при фиксированных значениях температуры и давления водорода. Реальный отклик системы может составлять сутки и даже больше, однако в реальных системах время достижения равновесия, как правило, превышает это время. На рис. 4 видно, что насыщение сплава водородом происходит быстрее, чем отдача. Следует также заметить, что калибровке электрохимического сенсора нет необходимости в знании точного механизма взаимодействия водорода со сплавом.

Литература

Ред. *Алефельд Г., Фелькль И.* (Пер. с англ.). Водород в металлах. – МИР, 1981, т.2

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22)'2004
Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-1.pdf
Опубликовано 1 июля 2004 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна