



## Введение

Сплавы палладия с серебром широко используются при изготовлении диффузионных мембран для очистки водорода. При насыщении водородом в них не возникают структурно-фазовые переходы, и, как следствие, мембраны из этих сплавов практически не подвержены водородному охрупчиванию. Для прогнозирования физико-механических свойств таких мембран необходимо понимание влияния серебра на характер взаимодействия палладия с водородом. В настоящей работе исследована десорбция изотопов водорода из сплава палладия с серебром марки ПД-400 и изучены из первых принципов структурная стабильность и распределение электронной плотности для соединений  $PdH_y$ ,  $AgH_y$  и  $Pd_{1-x}Ag_xH_y$ , где  $x$  и  $y$  принимают значения 0,25, 0,50 и 0,75.

## Методика эксперимента и расчетов

### Эксперимент:

Исследована десорбция водорода из сплава палладия с серебром марки ПД-400 (60 % палладия и 40% серебра) при термическом и джоулевом нагреве с различными скоростями нагрева. Размер образцов составлял  $35 \times 10 \times 0,3$  мм<sup>3</sup>. Поверхность образцов до насыщения водородом подвергалась механической обработке с последующим отжигом при давлении  $\sim 10^{-4}$  Па при температуре  $\sim 500$  °С в течение часа. Насыщение образцов производилось электролитическим методом в течение 20 мин при плотности тока насыщения  $j=40$  мА/см<sup>2</sup> в растворе  $D_2SO_4$  (1М).

Вакуумная система установки для исследования термостимулированного газовыделения состоит из форвакуумного насоса ISP-500С и турбомолекулярных наносов АТН 300 и ТМР-300М, которые обеспечивали получение сверхвысокого вакуума до давления  $10^{-7}$  Па во всех аналитических камерах. Образец для исследования термостимулированного выхода водорода находился в кварцевой/металлической ячейке, и нагревался с помощью спиралевидного нагревателя, намотанного на ячейку. В блоке измерения применялся монополюсный масс-спектрометр МХ-7304, который обеспечивал оценку состава газовой среды в камере.

### Расчеты из первых принципов:

В настоящей работе все расчеты производились в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля с обменно-корреляционным потенциалом GGA-PBE, реализованным в пакете программ ABINIT. Релаксация положений всех атомов считалась завершённой при значении сил, действующих на атомы, менее 25 мэВ/Å. Перенос заряда рассчитан по методу Бадера.

Энергия связи водорода с металлом при различном соотношении атомов серебра и палладия рассчитывалась как:

$$E_{св}(H) = \frac{E(Pd_{1-x}Ag_x) + \frac{y}{2}E(H_2) - E(Pd_{1-x}Ag_xH_y)}{y}$$

где  $E(H_2)$  – полная энергия молекулы водорода,  
 $E(Pd_{1-x}Ag_x)$  – полная энергия расчетной ячейки соединения палладия с серебром,  
 $E(Pd_{1-x}Ag_xH_y)$  – полная энергия расчетной ячейки соединения палладия с серебром и водородом,  
 $x$  и  $y$  характеризует концентрацию серебра и водорода в палладии и принимает значения 0,0, 0,25, 0,50, 0,75 или 1,0.

## Вывод

В настоящей работе показано, что независимо от скорости и способа нагрева в спектре выхода водорода из сплава наблюдаются два пика: низкотемпературный (Pd) и высокотемпературный (Ag). Выявлено, что в соединениях  $AgH_y$  и  $Pd_{0,25}Ag_{0,75}H_y$  энергия связи водорода с металлами отрицательна, а в соединении  $Pd_{0,75}Ag_{0,25}H_{0,25}$  она заметно выше, чем в  $PdH_{0,25}$ . Таким образом, низкотемпературный пик в спектре выхода водорода из сплава обусловлен связью атомов водорода с палладием вдали от атомов серебра, а высокотемпературный пик – связью атомов водорода с палладием вблизи атомов серебра (выход водорода из областей образца с локальным содержанием серебра  $\sim 25\%$ ).

## Десорбция водорода из сплава палладия с серебром

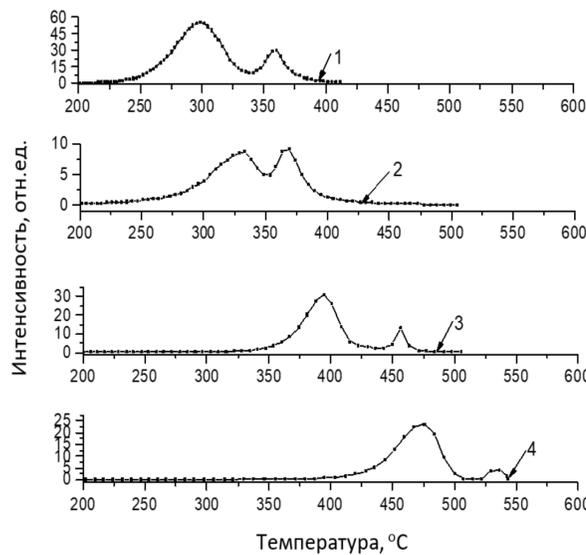


Рис. 1. Зависимость интенсивности выхода  $H_2$  от температуры при различных скоростях нагрева (1 – 1 град/с, 2 – 1,6 град/с, 3 – 2,3 град/с, 4 – 2,9 град/с) в металлической ячейке.

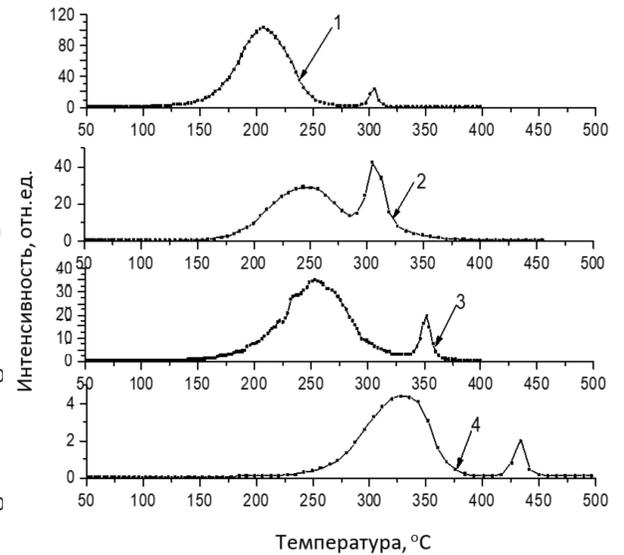


Рис. 2. Зависимость интенсивности выхода  $H_2$  от температуры при различных скоростях нагрева (1 – 1 град/с, 2 – 1,6 град/с, 3 – 2,3 град/с, 4 – 2,9 град/с) в кварцевой ячейке.

## Энергия связи водорода

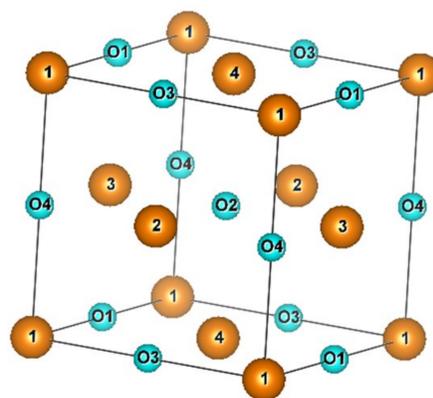


Рис. 3. Расчетная ячейка соединения  $Pd_{1-x}Ag_xH_y$ . Оранжевые шарики – атомы металлов (Pd и/или Ag), голубые шарики – октаэдрические междуузлия.

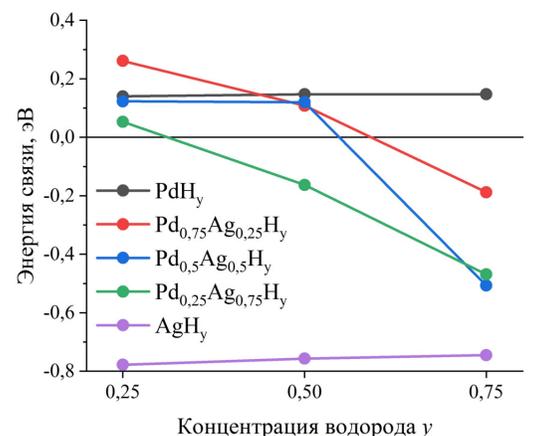
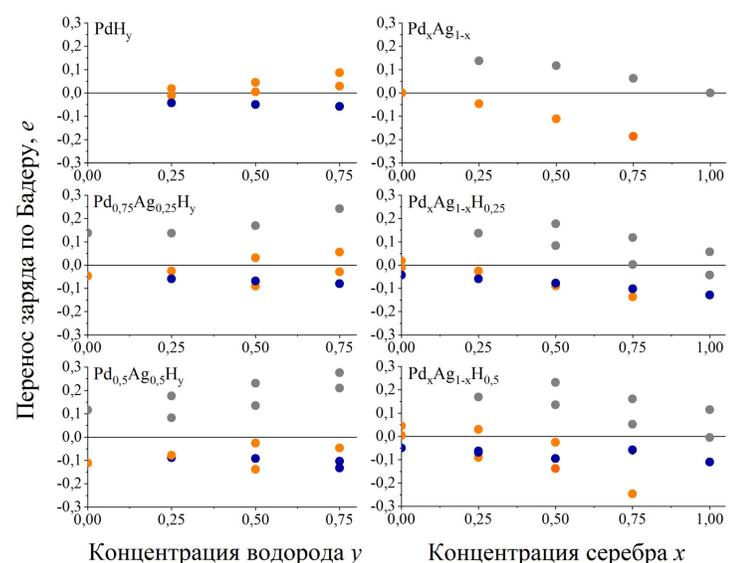


Рис. 4. Энергия связи водорода, рассчитанная на один атом H, в зависимости от концентрации  $y$  в соединении  $Pd_{1-x}Ag_xH_y$ .

## Перенос заряда

Рис. 5. Графики зависимости переноса заряда по Бадеру в соединении  $Pd_{1-x}Ag_xH_y$  от концентрации водорода  $y$  и серебра  $x$  (серые кружки – перенос заряда на атомах Ag, оранжевые кружки – на атомах Pd, синие кружки – на атомах H).



## Вывод

В настоящей работе показано, что независимо от скорости и способа нагрева в спектре выхода водорода из сплава наблюдаются два пика: низкотемпературный (Pd) и высокотемпературный (Ag). Выявлено, что в соединениях  $AgH_y$  и  $Pd_{0,25}Ag_{0,75}H_y$  энергия связи водорода с металлами отрицательна, а в соединении  $Pd_{0,75}Ag_{0,25}H_{0,25}$  она заметно выше, чем в  $PdH_{0,25}$ . Таким образом, низкотемпературный пик в спектре выхода водорода из сплава обусловлен связью атомов водорода с палладием вдали от атомов серебра, а высокотемпературный пик – связью атомов водорода с палладием вблизи атомов серебра (выход водорода из областей образца с локальным содержанием серебра  $\sim 25\%$ ).