

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ФОЛЬГИ СПЛАВА Pd-43 МАСС.% Cu

А.А. Федерякина¹, Н.Б. Морозова¹, А.И. Донцов^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Поступила в редакцию 20.08.2025 г.

Аннотация. В последнее время водород высокой чистоты 99,9999% становится все более востребованным во многих отраслях промышленности, таких как черная и цветная металлургия, микроэлектроника, химическая и нефтехимическая промышленность, космическая и авиационная техника. Главной проблемой использования водорода в качестве замены другому топливу является сложность и дороговизна его получения и очистки. При этом наиболее подходящим способом очистки водорода от таких примесей, как оксиды углерода, серы, азота, вода, аммиак, является технология на основе полупроницаемых металлических мембран. Для этого материал мембраны должен обладать рядом свойств: высокой водородопроницаемостью, селективностью по отношению к водороду, коррозионной стойкостью, механической стабильностью, устойчивостью к водородному охрупчиванию.

Оптимальным материалом в данном случае выступает Pd. Однако он обладает рядом недостатков. Чтобы нивелировать такие недостатки, как дороговизна и разрушение вследствие образования гидридов, прибегают к методу легирования палладия другими металлами. Использование сплавных мембран приводит к улучшению не только механических свойств, но и росту водородопроницаемости. В качестве легирующих металлов для палладия используют серебро, рутений, никель, медь и др.

Данное исследование посвящено изучению водородопроницаемости фольги Pd-Cu (43 масс.% Cu) в деаэрированных водных сернокислых растворах при разных температурах. Температура опыта менялась в интервале от 20 до 60 °С.

Палладиево-медная фольга была получена методом холодной прокатки с последующим отжигом при 950 °С. Исследование водородной проницаемости проводили методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии при временах наводороживания от 1 до 10 с. Расчет основных характеристик водородопроницаемости проводили, используя математическое моделирование инъекции и экстракции атомарного водорода для образцов полубесконечной толщины.

Методом циклической вольтамперометрии установлено, что с ростом температуры наблюдается увеличение скорости как инъекции, так и экстракции атомарного водорода. По результатам хроноамперометрических измерений выявлено, что увеличение температуры опыта приводит к росту водородопроницаемости, концентрации атомарного водорода в сплаве, а также константы скорости инъекции. При этом константа скорости экстракции оставалась постоянной в пределах ошибки.

Определение энергии активации E_A водородопроницаемости и фазограничного перехода проводилось с применением уравнения Аррениуса. Рассчитанные значения E_A для процессов водородопроницаемости хорошо согласуются с данными, полученными в газовой фазе, представленными в литературе.

Ключевые слова: атомарный водород, фольга Pd-Cu, водородопроницаемость, энергия активации, константа скорости инъекции, фазограничный переход.

В настоящее время водород является одним из наиболее перспективных аналогов ископаемому топливу в качестве экологически чистого. Суще-

ствуют различные методы его получения из природного сырья [1-3], однако практически для каждого из них требуется последующая очистка от таких примесей как азот и его соединения (NH₃,

NO_x), оксидов углерода и серы, а также воды [3-5]. На данный момент ведутся поиски экономически выгодного и эффективного метода получения и очистки H_2 . В последние годы все большую актуальность и перспективы получают мембранные технологии для получения сверхчистого водорода (99,9999%), поскольку имеют малые эксплуатационные и энергетические затраты [5-9].

Материал, используемый для изготовления мембран, должен обладать рядом свойств: хорошей водородопроницаемостью, коррозионной и механической стойкостью, селективностью по водороду, устойчивостью к водородному охрупчиванию [10]. Палладий является одним из лучших материалов с оптимальным набором свойств. Однако чтобы нивелировать его недостатки, а именно высокую стоимость и разрушение вследствие $\alpha \rightarrow \beta$ перехода [11], прибегают к методу легирования палладия другими металлами. Для получения бинарных сплавов чаще всего используют Cu, Ru, Ag, Ni [4, 10, 12, 13]. Одним из перспективных материалов является сплав с медью, который показывает высокую водородопроницаемость, обладает хорошей устойчивостью к отравлению соединениями серы, механической стабильностью и уменьшает стоимость мембраны в сравнении с чистым Pd [6-8, 14].

Для более эффективного использования мембранных технологий важно знание о влиянии температуры на параметры водородной проницаемости, а также значения энергии активации этого процесса. Изменение температуры может проявляться в характере протекания таких процессов, как диффузия атомарного водорода в твердой фазе, растворимость, водородопроницаемость.

Большинство исследований роли температуры направлено на изучение водородопроницаемости в газовой фазе в температурном диапазоне от 398 до 753 К [4, 5, 9]. В [9] обнаружено, что при относительно низких температурах 398-548 К транспорт водорода через мембрану характеризуется энергией активации около 26,4 кДж/моль. После достижения 548 К водородопроницаемость Cu-Pd мембран улучшается. Энергия активации снижается до 9,8 кДж/моль. Авторы поясняют это внутренней взаимосвязью между составом поверхности, фазовой структурой и сменой лимитирующей стадии процесса переноса водорода через мембрану из сплава Pd-Cu.

Водородопроницаемость фольги Pd-25 ат. % Ag в диапазоне температур 300-773 К, также как и для сплава Cu-Pd [9], меняется нелинейно

[12]. Энергия активации водородопроницаемости для двух диапазонов температур составляет 5 и 23,4 кДж/моль с точкой перегиба около 500 К.

Установлено, что водородопроницаемость зависит от типа кристаллической решетки сплава Cu-Pd [15]. Сплав Cu-Pd (53 масс.% Pd), обладающий ОЦК решеткой, показал относительно высокие значения проницаемости в интервале температур от 623 до 873 К. Проницаемость этого сплава заметно снижается при температурах выше 748 К в результате перехода кристаллической структуры Cu-Pd из ОЦК в ГЦК. Для процесса водородопроницаемости в сплаве Cu-Pd с ГЦК структурой, которая образуется при достижении 840 К, характерно более высокое значение энергии активации, чем в сплаве с ОЦК структурой, существующей при более низких температурах.

В нашей работе исследована роль температуры в процессе водородопроницаемости сплава Pd-Cu в водном растворе 0,1М серной кислоты. Значения температуры меняли от 20 до 60 °С. Целью данной работы являлось нахождение значений энергии активации водородопроницаемости и фазограничного перехода, а также установление влияния температуры на параметры водородопроницаемости сплава Pd-Cu в жидкой фазе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование проводилось на образце состава 57 масс. % Pd-43 масс. % Cu, полученном методом холодной прокатки с последующим отжигом при 950 °С. Толщина фольги составляла ~95 мкм. Сплав Pd-Cu изготовлен в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Рабочий электрод представлял собой металлический образец фольги, предварительно обезжиренный в спирте и промытый в дистиллированной воде. Для проведения электрохимических исследований он крепился на электрод из спектрально чистого графита с помощью графитового токопроводящего клея. Токпроводящий клей представлял собой порошок спектрально чистого графита, распределенный в смеси пенополистирола и толуола (ч.д.а.). Сопротивление данного клея не превышало 0,05 Ом·м. Площадь исследуемого образца фольги не превышала 0,4 см². На электрохимические процессы, протекающие на фольге при поляризации ни графитовый клей, ни графитовый электрод влияния не оказывали.

Вспомогательным электродом служила платинированная платина Pt(Pt). В качестве электрода сравнения выступал медносульфатный электрод

(0,308 В), который подводился к рабочему электроду через шлиф и капилляр Луггина.

Электрохимические измерения проводили в температурном диапазоне от 20 до 60 °С с шагом 10 °С. Температура поддерживалась постоянной с помощью циркуляционного термостата LOIP LT-108а. Более высокие температуры не использовали, чтобы исключить испарение воды из раствора. Серия исследований при разных температурах проводилась на одном образце фольги. Дублирование результатов проводили со сменой исследуемого образца и раствора.

Все эксперименты проводились в трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего раствора использовали 0,1М H_2SO_4 (ос.ч), приготовленный на бидистиллированной воде. Перед проведением измерений раствор деаэрировали аргоном в течение 30 минут.

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата-гальваностата Р-20Х. Все потенциалы пересчитаны на ст.в.э., а токи отнесены к единице видимой поверхности.

При получении фольги методом прокатки на поверхности остаются артефакты отжига, а также следы различных оксидов, которые могут образовываться не только на воздухе в процессе хранения, но даже и в хорошо деаэрированном растворе. Под артефактами подразумеваются углеродсодержащие продукты, образующиеся после отжига масел, используемых при прокатке фольги. Поэтому перед проведением опыта для стандартизации исходной поверхности проводилась очистка в ходе поляризации рабочего электрода при потенциале подготовки $E_{\text{pp}} = 0,36$ В. Время поляризации электрода составляло 500 с, в течение которого через электрод протекал небольшой катодный ток в районе 1÷5 мкА. После подготовки электрода проводили циклирование потенциала в широкой области значений.

После стандартизации электрода получали циклическую вольтамперограмму. Потенциодинамические $i, E(t)$ -кривые прямого и обратного хода исследуемого образца вели при скорости сканирования потенциала $dE/dt = 5\text{ мВ/с}$. Получение циклических вольтамперограмм начинали от потенциала E_{pp} в катодную область до появления заметного катодного тока восстановления водорода, который возникал при $E_c = -0,14$ В. Затем меняли направление сканирования на анодное до $E_a = 1,6$ В, после чего возвращались в катодную область к началу сканирования до E_{pp} . Циклирование в каждом опыте проводили четыре раза.

Катодно-анодные хроноамперограммы регистрировали сразу же после получения циклических вольтамперограмм.

Регистрация I, t -кривых состояла из трех этапов. На первом этапе осуществлялась подготовка электрода при потенциале E_{pp} в течение 500 с. На втором этапе происходила инжекция водорода при потенциале наводороживания равном -0,14 В. Время наводороживания t_c меняли от 1 до 10 с. На третьем этапе проводилась экстракция атомарного водорода при потенциале пика ионизации, который определяли на четвертой циклической вольтамперограмме. Пик ионизации водорода мог меняться от опыта к опыту.

Каждую серию хроноамперограмм проводили при разных временах наводороживания фольги t_c . В итоге получали серию из десяти катодно-анодных хроноамперограмм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичные вольтамперные кривые представлены на рис. 1. На анодной ветви циклограммы в интервале потенциалов от 0,08 до 0,12 В наблюдается характерный пик ионизации водорода, который растет от первого к четвертому циклу поляризации. Рост пика ионизации характеризует увеличение центров адсорбции атомарного водорода на поверхности сплава. Это связано с окислением органических продуктов отжига, которое происходит в анодном полупериоде в интервале потенциалов от 1,0 до 1,4 В.

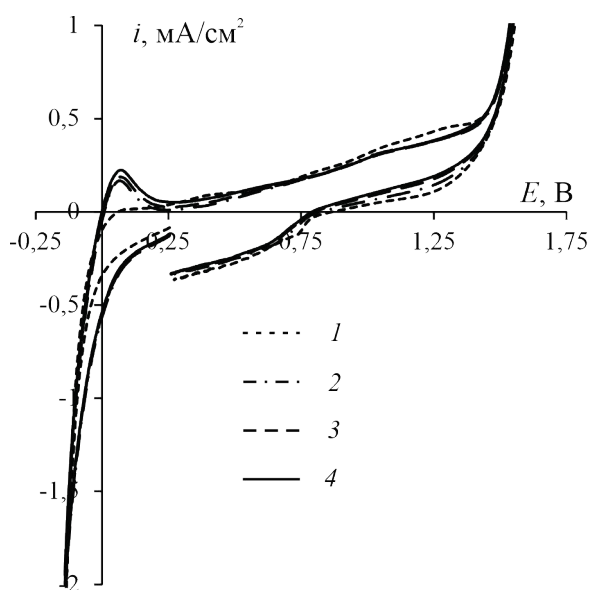


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для образца Pd-43 масс. % Cu в 0,1 М H_2SO_4 при $T = 60^\circ\text{C}$. Кривые пронумерованы по номеру цикла.

Также в анодном процессе при потенциалах предшествующих выделению кислорода, происходит окисление палладия до PdO [16]

$\text{Pd} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2e^-$ ($E_{\text{eq}} = 0,832 \text{ В}$) и характеризуется неявным пиком. На катодной ветви кривой при потенциале около 0,6 В располагается пик восстановления оксида палладия.

На рис. 2 представлены четвертые циклы вольтамперограмм образца сплава при разных температурах. Они отвечают максимальным значениям пиков ионизации водорода на анодной ветви для каждой из температур. Увеличение температуры эксперимента приводит к росту пика ионизации атомарного водорода при переходе от 20 к 60 °С. Кроме того, происходит увеличение скоростей выделения водорода и кислорода в катодной и анодной областях соответственно.

Для нахождения параметров водородопроницаемости исследуемого образца были получены серии хроноамперограмм, типичный вид которых представлен на рис. 3(1).

Из рисунка видно, что с увеличением времени наводороживания максимумы анодных спадов тока слабо снижаются, в то время как для катодных транзиентов тока (рис. 3(2)) наблюдается значительное уменьшение максимумов при переходе от 1 до 10 с. Характер катодных и анодных спадов тока практически не меняется с изменением t_c и температуры.

Основные характеристики водородопроницаемости были получены с использованием мате-

матической модели инжекции и экстракции атомарного водорода для образцов полубесконечной толщины [17]. Согласно данной модели, водород не успевает проникнуть сквозь мембрану за время наводороживания $t_c = 10 \text{ с}$ [18]. Параметры процесса инжекции и экстракции атомарного водорода рассчитывали при анализе катодных спадов тока, отвечающих $t_c = 10 \text{ с}$.

Катодные спады тока можно разделить на две области. Первая из них отвечает начальным временам $t \leq 3 \text{ с}$. Вторая реализуется при $t \geq 4 \text{ с}$, когда резкий спад тока переходит в более плавный. При этом происходит смена режима наводороживания. Для начального промежутка времен лимитирующей стадией процесса является переход атомарного водорода через межфазную границу раствор/сплав. Таким образом, на этом этапе осуществляется фазограничный контроль процесса внедрения атомарного водорода, который описывается уравнением:

$$i_c(t) = i_c(0) - [i_c(0) - i_c^\infty] \cdot \frac{2\bar{k}}{\pi^{1/2} \cdot D_H^{1/2}} \cdot t^{1/2}, \quad (1)$$

где $i_c(0)$ и i_c^∞ – начальный и стационарный катодные токи хроноамперограмм соответственно, \bar{k} – эффективная константа скорости экстракции H из фольги сплава [17].

При временах $t \geq 4 \text{ с}$ контроль процесса наводороживания переходит к диффузии атомарного водорода в объеме сплава. При этом в рамках используемой модели не представляется возможным нахождение коэффициента диффузии D_H , так

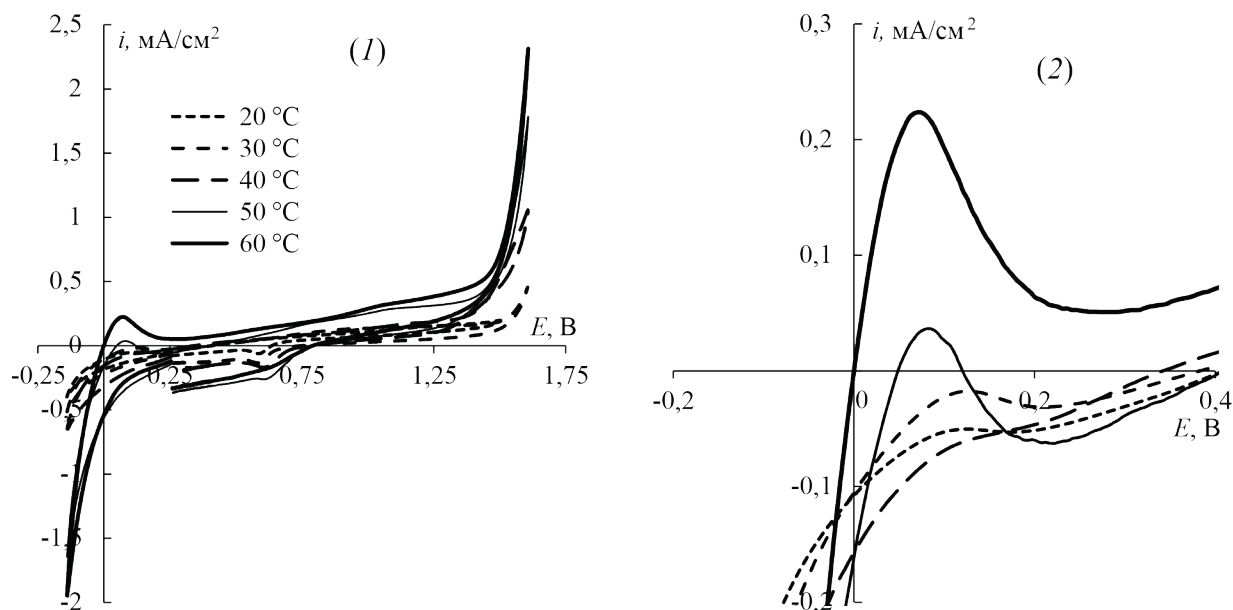


Рис. 2. Четвертые циклы вольтамперограмм для образца Pd-43 масс.% Cu в 0,1 М H_2SO_4 для всего диапазона температур: 1 – полные вид циклограмм; 2 – пики ионизации циклических вольтамперограмм.

как определение глубины проникновения водорода в фольгу за время инъекции неизвестно. В результате, можно рассчитать только комплексный параметр водородопроницаемости K_D , включающий в себя коэффициент диффузии и изменение концентрации атомарного водорода в фольге от ее равновесного значения Δc_H .

$$K_D = D_H^{1/2} \cdot \Delta c_H \quad (2)$$

Величину Δc_H находили из (2) в предположении о том, что коэффициент диффузии водорода в фольге сплава Pd-Cu мало отличается от D_{Cu} палладии, величина которого составляет $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [19].

Диффузия водорода в сплаве описывается уравнением:

$$i_c(t) = i_c^\infty + \frac{FK_D}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3)$$

Путем линеаризации уравнения (1), описывающего процесс внедрения водорода, учитывая лимитирующую роль фазограничного перехода, в критериальных координатах $i(t) - t^{1/2}$ получают значение начального катодного тока $i_c(0)$, а тангенс угла наклона позволяет получить значение K_D .

Аналогичным образом проводится линеаризация для $t \geq 4 \text{ с}$, но уже в координатах $i(t) - t^{1/2}$ для нахождения стационарного катодного тока i_c^∞ .

По полученным данным рассчитывают эффективные константы скорости инъекции \vec{k} и экстракции \overleftarrow{k} .

$$\vec{k} = \frac{1}{F} \cdot \frac{i_c(0) - i_c^\infty}{K_D} D_H^{1/2} \quad (4)$$

$$\overleftarrow{k} = \frac{i_c(0) - i_c^\infty}{F \cdot \Delta \Theta} \quad (5)$$

где $\Delta \Theta$ – изменение степени заполнения поверхности фольги атомарным водородом [20].

Параметры, характеризующие водородопроницаемость исследуемой фольги, представлены в таблице 1. Величины, зависящие от структуры сплава, такие как водородопроницаемость K_D и изменение концентрации атомарного водорода в сплаве Δc_H , с ростом температуры увеличивается и достигают своего максимального значения при 60°C . Следовательно, можно сделать вывод, что с ростом температуры происходит увеличение скорости твердофазного процесса инъекции и экстракции атомарного водорода.

Эффективные константы скоростей фазограничного обмена, характеризующие границу раздела сплав/раствор, изменяются по-разному с температурой. Константа скорости инъекции \vec{k} , как и диффузионные параметры, увеличивается при переходе от 20 к 60°C . В то же время константа скорости экстракции \overleftarrow{k} практически не чувствительна к температурным изменениям. Как следствие, константа фазограничного равновесия $K = \vec{k} / \overleftarrow{k}$ увеличивается с ростом T . Следовательно, основные изменения на межфазной границе происходят со стороны раствора. Результатом этого является облегчение проникновения атомарного водорода в сплав и освобождение центров адсорбции. Влияние T можно отнести к частичному растворению поверхностных соединений при нагревании фольги.

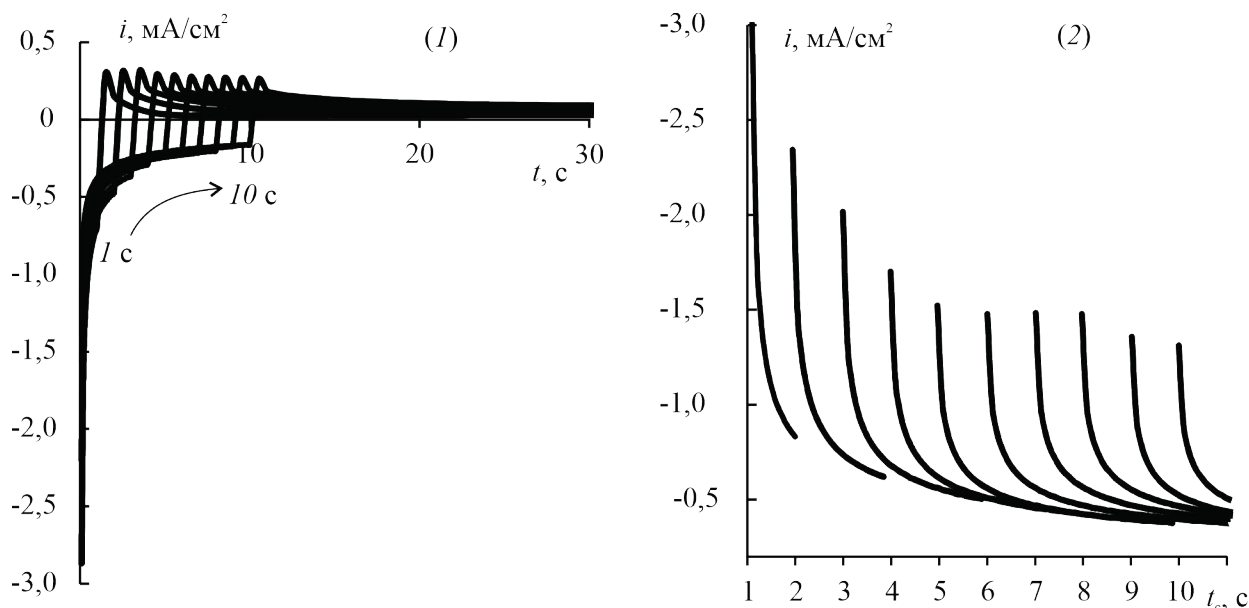


Рис. 3. Хроноамперграммы на образце фольги Pd-43 масс.% Cu в $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$ при температуре 20°C : 1 – общий вид катодно-анодных хроноамперограмм; 2 – катодные транзисты при разных временах наводороживания t_c .

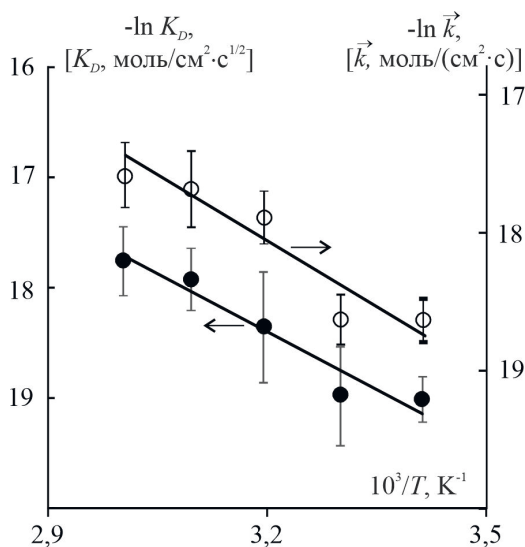


Рис. 4. Температурные зависимости водородопроницаемости и константы скорости инжекции для Pd-43 масс.% Cu в 0,1M H₂SO₄ при $t_c = 10$ с.

На рис. 4 представлены графики зависимости в координатах Аррениуса по водородной проницаемости K_D и константе скорости инжекции \vec{k} исследуемого образца фольги Pd-43 масс.% Cu.

По данным зависимостям рассчитаны энергии активации водородопроницаемости и фазограничного перехода. Значения E_A составили 29,07 и 23,74 кДж/моль соответственно. Полученные данные согласуются с представленными в [9] для энергии активации водородопроницаемости (26,4 кДж/моль) при относительно низких температурах в газовой фазе для сплава Pd-Cu различных толщин, используемых для очистки водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами циклической вольтамперометрии и катодно-анодной хроноамперометрии установлено, что увеличение температуры повышает как скорость инжекции, так и экстракции атомарного водорода через межфазную границу.

Выявлено, что коэффициент водородопроницаемости и константа скорости инжекции уве-

личиваются с ростом температуры, а константа скорости экстракции мало чувствительна к ее изменению. Это свидетельствует об облегчении как твердофазного процесса, так и фазограничного проникновения атомарного водорода со стороны жидкой фазы.

Определены значения энергии активации для процессов водородопроницаемости и фазограничного перехода атомарного водорода на сплаве Pd-Cu, которые составили 29,07 и 23,74 кДж/моль соответственно.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы (проект No FZGU-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Seelam P.K. Overview on recent developments on hydrogen energy: Production, catalysis, and sustainability / P.K. Seelam, B. Rathnayake, S. Pitkaaho [et al.] // Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. – 2020. – P. 3-32.
2. Oyinbo S.T. A simulation study of methane-hydrogen gas mixture permeation through nanoporous palladium membrane using molecular dynamics / S.T. Oyinbo, T.-C. Jen, Q. Gao [et al.] // Vacuum. – 2021 – Vol. 183. – 109804.
3. Dawood F. Hydrogen production for energy: An overview / F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafuallah // Int. J. Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45. – № 7. P. 3847-3869.
4. Han, Z. Theoretical investigations of permeability and selectivity of Pd-Cu and Pd-Ni membranes for hydrogen separation // Z. Han, K. Xu, N. Liao [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – № 46. – P. 23715-23722.
5. She Y. Hydrogen permeability of sulfur tolerant Pd-Cu alloy membranes // Y. She, S.C. Emerson, N.J. Magdefrau [et al.] // J. Membr. Sci. – 2014. – Vol. 452. – P. 203-211.

Таблица 1

Характеристики инжекции и экстракции атомарного водорода для фольги Pd-43 масс.% Cu в 0,1M H₂SO₄

$T, ^\circ\text{C}$	$K_D \cdot 10^9, \text{моль/см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$	$\Delta c_H \cdot 10^6 \text{моль/см}^3$	$\vec{k} \cdot 10^8 \text{моль/(см/с)}$	$\overleftarrow{k} \cdot 10^4, \text{см/с}$	$K \cdot 10^5 \text{моль/см}^3$
20	$5,75 \pm 0,75$	$10,50 \pm 1,36$	$0,82 \pm 0,11$	$5,11 \pm 0,22$	$1,60 \pm 0,24$
30	$5,97 \pm 0,04$	$10,89 \pm 0,07$	$0,81 \pm 0,09$	$5,56 \pm 0,88$	$1,46 \pm 0,01$
40	$11,72 \pm 0,35$	$21,39 \pm 0,64$	$1,70 \pm 0,21$	$5,25 \pm 1,2$	$3,24 \pm 0,39$
50	$17,05 \pm 0,31$	$31,12 \pm 0,56$	$2,09 \pm 0,34$	$4,41 \pm 1,5$	$4,74 \pm 0,38$
60	$20,23 \pm 0,07$	$36,93 \pm 0,13$	$2,25 \pm 0,57$	$3,99 \pm 0,9$	$5,64 \pm 0,03$

6. Adhikari S. Hydrogen membrane separation techniques / S. Adhikari, S. Fernando // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol.45 – № 3. – P. 875-881.
7. Conde J.J. Pd-Based Membranes for Hydrogen Separation: Review of Alloying Elements and Their Influence on Membrane Properties / J.J. Conde, M. Maroño, J.M. Sánchez-Hervás // *Sep. Purif. Rev.* – 2016. – Vol.46 – № 2. – P. 152–177.
8. Opetubo O. Analysis of hydrogen embrittlement in palladium–copper alloys membrane from first principal method using density functional theory / O. Opetubo, A.I. Ibitoye, S.T. Oyinbo // *Vacuum.* – 2022. – Vol. 205. – 111439.
9. Zhang X. Hydrogen transport through thin palladium–copper alloy composite membranes at low temperatures / X. Zhang, W. Wang, J. Liu [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2008 – Vol. 516 – № 8. – P. 1849-1856.
10. Полухин В.А. Металлические мембраны для очистки водорода: проблемы, тенденции и перспективы применения // В.А. Полухин, С.Х. Эстемирова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2024 – № 16 – С. 686-710. // Poluhin V.A. Metallicheskie membrany dlja ochistki vodoroda: problemy, tendencii i perspektivy primeneniya // V.A. Poluhin, S.H. Jestemirova // *Fiziko-himicheskie aspekty izuchenija klasterov, nanostruktur i nanomaterialov.* – 2024 – No. 16 – P. 686-710.
11. Гольцова М.В. Гидридные превращения в системе Pd-H. Структура и свойства палладия и его гидрида // М.В. Гольцова, Г.И. Жиров / *Альтернативная энергетика и экология.* – 2005. – Т.21 – № 1. – С. 171-190. // Gol'cova M.V. Gidridnye prevrashhenija v sisteme Pd-H. Ctruktura i svojstva palladija i ego gidrida // M.V. Gol'cova, G.I. Zhiron / *Al'ternativnaja jenergetika i jekologija.* – 2005. – T. 21. – No. 1. – S. 171-190.
12. Nguyen T.H. Hydrogen permeance and the effect of H₂O and CO on the permeability of Pd_{0.75}Ag_{0.25} membranes under gas-driven permeation and plasma-driven permeation // T.H. Nguyen, S. Mori, M. Suzuki / *Chem. Eng. J.* – 2009. – Vol. 155. – № 1-2 – P. 55-61.
13. Yin Z. Effect of annealing process on the hydrogen permeation through Pd–Ru membrane / Z. Yin, Z. Yang, M. Du [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2022. – V. 654. – 120572.
14. Liu L.C. Hydrogen solubility and diffusivity at Σ3 grain boundary of PdCu / L.C. Liu, H. R Gong // *RSC Advances.* – 2021. – Vol. 11 – № 22. – P. 13644-13652.
15. Howard B.H. Hydrogen permeance of palladium–copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures / B.H. Howard, R.P. Killmeyera, K.S. Rothenbergera [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2004. – Vol. 241. – № 2. – P. 207-218.
16. Gabrielli C. Investigation of Hydrogen Adsorption-Absorption into Thin Palladium Films: I. Theory / C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – Vol. 151. – №. 11. – P. 1925-1936.
17. Морозова Н.Б. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. I. Анализ модели / Н.Б. Морозова, А.В. Введенский, И.П. Бередина // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2014. – Т. 50. – № 6. С. 573-578. // Morozova N.B. Fazogranichnyj obmen i nestacionarnaja diffuzija atomarnogo vodoroda v splavah Cu–Pd i Ag–Pd. I. Analiz modeli / N.B. Morozova, A.V. Vvedenskij, I.P. Beredina // *Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov.* – 2014. – Т. 50. – No. 6. – P. 573-578.
18. Федосеева А. И. Холоднокатанные бинарные сплавы палладия с медью и рутением: внедрение и экстракция атомарного водорода / А.И. Федосеева, Н.Б. Морозова, А.И. Донцов [и др.] // *Электрохимия.* – 2022. – Т. 58. №9. – С. 584-595. // Fedoseeva A. I. Holodnokatannye binarnye splavy palladija s med'ju i ruteniem: vnedrenie i jekstrakcija atomarnogo vodoroda / A.I. Fedoseeva, N.B. Morozova, A.I. Doncov [i dr.] // *Jelektrohimija.* – 2022. – Vol. 58. – No. 9. – S. 584-595.
19. Gabrielli C. Investigation of hydrogen insertion in palladium using permeation transfer function techniques / C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 2002. – Vol. 532. – № 1-2. – P. 121-131.
20. Морозова Н.Б. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. II. Экспериментальные данные / Н.Б. Морозова, А.В. Введенский, И.П. Бередина // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2015. – Т. 51. – С. 40-48. // Morozova N.B. Fazogranichnyj obmen i nestacionarnaja diffuzija atomarnogo vodoroda v splavah Cu–Pd i Ag–Pd. II. Jeksperimental'nye dannye / N.B. Morozova, A.V. Vvedenskij, I.P. Beredina // *Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov.* – 2015. – Т. 51. – P. 40-48.

Воронежский государственный университет

Voronezh State University

Федерякина Анна Александровна, студентка
5 курса химического факультета

E-mail: ms.federyakina02@mail.ru

Federiakina Anna A., 5th-year student,
Department of Chemistry

E-mail: ms.federyakina02@mail.ru

*Морозова Наталья Борисовна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии

E-mail: mnb@chem.vsu.ru

*Morozova Natalia B., PhD., Associate Professor,
Department of Physical Chemistry

E-mail: mnb@chem.vsu.ru

Донцов Алексей Игоревич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем; доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет.

E-mail: dontalex@mail.ru

Dontsov Alexey I., PhD., Associate Professor,
Department of Materials Science and Nanosystems
Industry; Associate Professor of the Department of
Physics, Voronezh State Technical University.

E-mail: dontalex@mail.ru

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON HYDROGEN PERMEABILITY OF FOIL ALLOY Pd-43 WT.% Cu

A.A. Federyakina¹, N.B. Morozova¹, A.I. Dontsov^{1,2}

¹Voronezh State University

²Voronezh State Technical University

Abstract. Recently, high-purity hydrogen of 99.9999% has become increasingly popular in many industries, such as ferrous and non-ferrous metallurgy, microelectronics, chemical and petrochemical industries, space and aviation technology. The main problem with using hydrogen as a replacement for other fuels is the complexity and high cost of its production and purification. At the same time, the most suitable method for purifying hydrogen from impurities such as carbon oxides, sulfur, nitrogen, water, ammonia, is a technology based on semi-permeable metal membranes. For this, the membrane material must have a number of properties: high hydrogen permeability, selectivity with respect to hydrogen, corrosion resistance, mechanical stability, resistance to hydrogen embrittlement.

The optimal material in this case is Pd. However, it has a number of disadvantages. To level out such disadvantages as high cost and destruction due to the formation of hydrides, the method of alloying palladium with other metals is used. The use of alloy membranes leads to an improvement in not only mechanical properties, but also an increase in hydrogen permeability. Silver, ruthenium, nickel, copper, etc. are used as alloying metals for palladium.

This study is devoted to the investigation of hydrogen permeability of Pd-Cu foil (43 wt.%) Cu in deaerated aqueous sulfuric acid solutions at different temperatures. The experimental temperature was changed in the range from 20 to 60 °C.

Palladium-copper foil was obtained by cold rolling followed by annealing at 950 °C. Hydrogen permeability was studied by cyclic voltammetry and two-stage cathode-anodic chronoamperometry at hydrogenation times from 1 to 10 s. The main characteristics of hydrogen permeability were calculated using mathematical modeling of injection and extraction of atomic hydrogen for samples of semi-infinite thickness.

The cyclic voltammetry method established that with increasing temperature, an increase in the rate of both injection and extraction of atomic hydrogen is observed. According to the results of chronoamperometric measurements, it was revealed that an increase in the experimental temperature leads to an increase in hydrogen permeability, the concentration of atomic hydrogen in the alloy, and the injection rate constant. At the same time, the extraction rate constant remained constant within the error limits.

The activation energy E_A of hydrogen permeability and the rate of phase boundary transition were determined using the Arrhenius equation. The calculated E_A values for hydrogen permeability processes are in good agreement with the data obtained in the gas phase presented in the literature.

Keywords: atomic hydrogen, Pd-Cu foil, hydrogen permeability, activation energy, injection rate constant, phase boundary transition.