

УДК 538.9;539.216.2;539.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ Pd–Cu МЕМБРАНЫ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. И. С. Петриев^{a, b, *}, П. Д. Пушанкина^a, Г. А. Андреев^a

^aКубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

^bЮжный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: petriev_iliya@mail.ru

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Мембраны сплава Pd60%Cu40% были модифицированы наноструктурированными покрытиями в целях интенсификации низкотемпературного (25–100°C) транспорта водорода. В качестве поверхностных модификаторов методом электроосаждения нанесены классическая палладиевая чернь и нитевидные частицы. Результаты проведенных экспериментов подтвердили, что нанесение модифицирующего слоя на обе поверхности разработанных мембран сплава Pd60%Cu40% способно существенно снизить поверхностные ограничения процесса переноса водорода. Исследование разработанных мембран в процессах низкотемпературного транспорта водорода продемонстрировало высокие и стабильные потоки вплоть до $0.36 \text{ ммоль с}^{-1} \text{ м}^{-2}$, а также высокую водородопроницаемость до $1.33 \times 10^{-9} \text{ моль с}^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ Па}^{-0.5}$. Проницаемость водорода для мембран сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями, оказалась до 1.3 раза выше относительно мембран, модифицированных классической чернью, и до 3.9 раза выше относительно немодифицированных мембран. Разработанные мембраны сплава Pd60%Cu40% также продемонстрировали высокий уровень селективности H_2/N_2 – до 3552. Стратегия поверхностной модификации мембран на основе палладия может пролить новый свет на разработку и производство высокопроизводительных и селективных мембран для использования в установках по получению сверхчистого водорода.

Ключевые слова: палладийсодержащие мембраны, модификация поверхности, наноструктурированная поверхность, водородные переносчики, водородопроницаемость

DOI: 10.31857/S2218117223050073, EDN: KKKRJK

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день использование водорода в качестве энергоносителя становится все более востребованным и перспективным направлением в энергетическом секторе [1–4]. Высокочистый водород (>99.999%) также является весьма востребованным сырьем во многих сферах промышленности, таких как химическая, нефтеперерабатывающая, металлообрабатывающая и т.д. [5, 6]. Значительную долю промышленного водорода получают путем конверсии углеводородов [7, 8]. Среди различных технологий, связанных с производством, отделением и очисткой водорода, мембранное выделение представляется наиболее перспективным и рассматривается как многообещающий кандидат на замену традиционным системам [9]. Специфические термодинамические ограничения, сдерживающие эффективность традиционных реакторов, можно обойти, используя инновационные интегрированные системы. Например, мем-

бранные реакторы, в которых и реакция, и разделение осуществляются в одном и том же устройстве [10]. По сравнению с традиционной конфигурацией, в которой реактор объединен с последующей разделительной установкой, использование мембранных реакторов может принести потенциальные преимущества, такие как снижение капитальных затрат и затрат на сепарацию (интегрированная сепарация), повышение выхода и селективности [11, 12].

Обычно для мембранного извлечения сверхчистого водорода из газовых смесей используют палладиевые мембраны, обладающие высокой проницаемостью и селективностью [13–16]. Использование таких мембран в качестве диффузионных фильтров в мембранном реакторе позволяет комбинировать химическую реакцию выделения водорода и стадию очистки. Однако, коммерчески доступные палладиевые мембраны обладают высокой стоимостью и склонны к механическому

охрупчиванию в атмосфере водорода [17, 18]. Расширение кристаллической решетки металла при температурах ниже 300°C, вызванное растворением водорода, сопровождается увеличением объема решетки на 10% и приводит к ее искажению, образованию высоких внутренних напряжений, деформации и, в конечном итоге, разрушению мембраны [19–22]. Преодолеть эти недостатки можно путем легирования палладия другими недорогими металлами, такими как медь, рутений, никель, серебро [23–26]. Сплавы на основе Pd с определенными концентрациями указанных металлов изменяют фазовую диаграмму и, как следствие, позволяют избежать охрупчивания мембраны в атмосфере водорода [27].

Одним из наиболее перспективных является бинарный сплав палладия с медью, который препятствует водородному охрупчиванию при низких температурах, обладает отличными механическими характеристиками, высокой термической стабильностью, стойкостью к отравлению сероводородом, превосходной селективностью и проницаемостью по водороду, относительно низкой стоимостью [28–31]. Согласно фазовой диаграмме [32, 33] сплавы Pd-Cu проявляют способность к образованию кристаллических решеток типа ГЦК- и ОЦК-структуры, обладающих высокой водородопроницаемостью [34–38]. Особенно многообещающим составом представляется Pd60%Cu40%, демонстрирующий самую высокую проницаемость по водороду и механическую стойкость [39, 40].

Ещё одной существенной на сегодняшний день проблемой мембранной сепарации водорода является крайне низкая проницаемость мембран на основе палладия при низких температурах (<200°C). Такой эффект обусловлен кинетическим торможением достижения равновесия систем металл-водород, вызванным в основном инактивной или загрязненной поверхностью металла, т.е. транспорт водорода лимитируется поверхностными стадиями [41]. Перспективным способом активации и улучшения эксплуатационных характеристик мембран является поверхностная или объемная модификация [42–44]. Так, например, в качестве модификаторов мембран в топливных элементах используют оксиды поливалентных элементов, среди которых гидратированный оксид кремния [45], оксид циркония [46], и другие неорганические протонообменники, например, гидрофосфат циркония [47] или гетерополикислоты [48]. Активировать поверхность палладийсодержащей мембраны можно путем нанесения модифицирующего слоя из “водородных переносчиков”, представляющих из себя порошкообразные хемосорбирующие водород вещества, такие как платиновые металлы [49, 50]. Образование наноструктурированного слоя на основе палладия на поверхности мембраны позволит увели-

чить удельную рабочую площадь поверхности, тем самым приведет к увеличению количества центров хемосорбции [51, 52]. Мембраны, активированные подобным образом, позволяют в разы повысить проницаемость водорода в низкотемпературном рабочем диапазоне [53, 54]. Особенный интерес может представлять использование одномерных протяженных структур с развитой поверхностью.

Таким образом, цель настоящей работы состояла в исследовании эффективности влияния модифицирующего наноструктурированного слоя разной морфологии на интенсификацию низкотемпературной водородопроницаемости мембран сплава Pd-Cu и их использования в процессах получения сверхчистого водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки сплава Pd60%Cu40% были получены путем сплавления рафинированных слитков палладия (99.98%) и бескислородной меди (99.99%) в электродуговой печи в инертной атмосфере аргона. В процессе плавки металлы погружали в медный тигель и плавил при давлении внутри камеры 0.05 МПа, ток инвертора повышался с 30 до 90 А. Далее полученный слиток Pd60%Cu40% раскатывали на вальцах Durston DRM-150 с промежуточными отжигами в муфельной печи при 250°C до толщины пленки 30 мкм.

Фазовый состав полученных пленок определялся на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Образцы исследовались в диапазоне углов 2θ 30°–80° с шагом сканирования – 0.02° при $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) при токе 30 мА и ускоряющем напряжении 40 кВ.

Полученные пленки сплава Pd60%Cu40% модифицировали путем электрохимического осаждения с помощью потенциостат-гальваностата Элинс Р-40Х из рабочего раствора по двум методикам:

Для синтеза палладиевой черни предварительно палладий-медные пленки подготавливались путем промывки и обезжиривания, после чего переносились и закреплялись в электролитической ячейке для последующей поляризации. Пленки анодно поляризовались в 0.1 М HCl, а затем катодно в 0.05 М H₂SO₄ при заданной плотности тока 10 мА см⁻². После предобработки пленки помещали в электролитическую ячейку, заполненную рабочим раствором H₂PdCl₄ 2%. Осаждение проводили при плотности тока в 6 мА см⁻² в течение 3.5 мин. По окончании процесса пленки промывали бидистиллятом.

Существенным отличием методики синтеза “нанонитей” от классических методик является процесс двухступенчатого осаждения: для начала на короткий промежуток времени до 30 с задава-

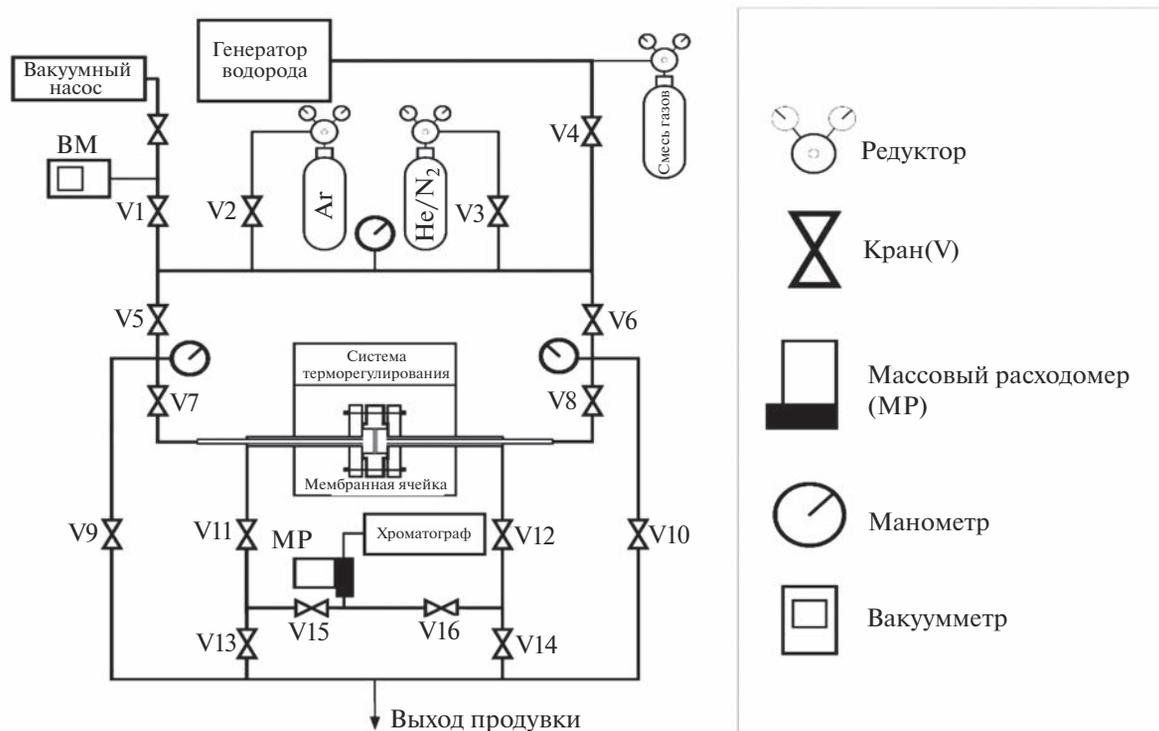


Рис. 1. Схема установки по измерению водородопроницаемости.

лись весьма низкие значения плотности тока до $0.0025 \text{ mA cm}^{-2}$, затем значения плотности тока значительно повышались — до 0.35 mA cm^{-2} на 12 мин. Рабочий раствор помимо хлорида палладия содержал поверхностно-активное вещество — цетилтриметиламмоний бромид (0.02 моль л^{-1}). По окончании процесса пленки промывали бидистиллятом.

Поверхность модифицированных пленок сплава Pd60%Cu40% исследовалась с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа JEOL JSM–7500F с “холодным” (автоэмиссионным) катодом в режиме вторичных электронов.

Исследование газодиффузионных характеристик транспорта водорода через разработанные Pd60%Cu40% пленки осуществлялось на установке по измерению водородопроницаемости, представленной на рис. 1. Перед непосредственным проведением эксперимента осуществлялась продувка и проверка на герметичность путем подачи в систему гелия. Далее система вакуумировалась и подавался высокочистый (99.999%) водород на входную сторону мембраны с давлением подачи в диапазоне от 0 до 0.5 МПа и диапазоне температур от 25 до 100°C . Подача газов в систему контролировалась с помощью регулятора массового расхода газа, обеспечивающего требуемый поток. Уровень вакуума в системе контролировался с помощью вакуумметра. Для измерения потока

мембраны с рабочей площадью 1.54 см^2 монтировались в диффузионную ячейку, обеспечивающую надежную фиксацию и герметизацию образца, и фиксировалась при помощи фланцевого соединения. Анализ протифундировавшего водорода производился при помощи хроматографа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Структура пленок сплава Pd60%Cu40% — основы мембран, полученных классическим методом плавки и проката, была охарактеризована с помощью рентгенофазового анализа. Рентгенограмма сплава Pd60%Cu40% представлен на рис. 2. Как известно [55], дифракционные пики в сплаве смещаются в более высокие значения 2θ , относительно пиков, соответствующих отдельно взятому металлу [56], из-за уменьшения постоянной решетки, что связано с меньшим диаметром атомов меди, по сравнению с атомами палладия. Для исследуемых образцов значения 2θ составляли 41.6, 48.3 и 70.9° , соответствующие плоскостям (111), (200) и (220) соответственно. Параметр решетки полученного сплава составил 3.76 ± 0.002 . Полученные данные подтверждают успешное образование сплава Pd–Cu с единой ГЦК-структурой.

В ходе работы было изготовлено три серии образцов: пленки сплава Pd60%Cu40%, модифицированные классической палладиевой чернью и нанонитями, и без покрытия.

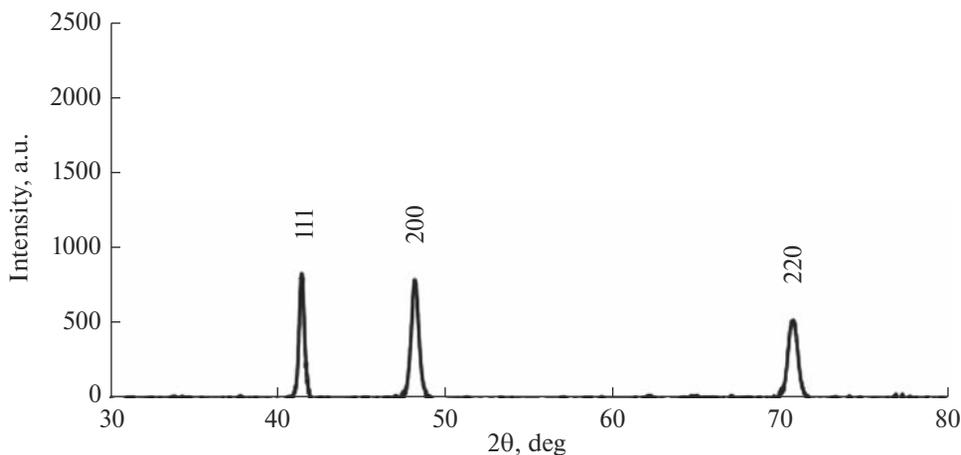


Рис. 2. Рентгенодифракционный спектр образца пленки сплава Pd60%Cu40%.

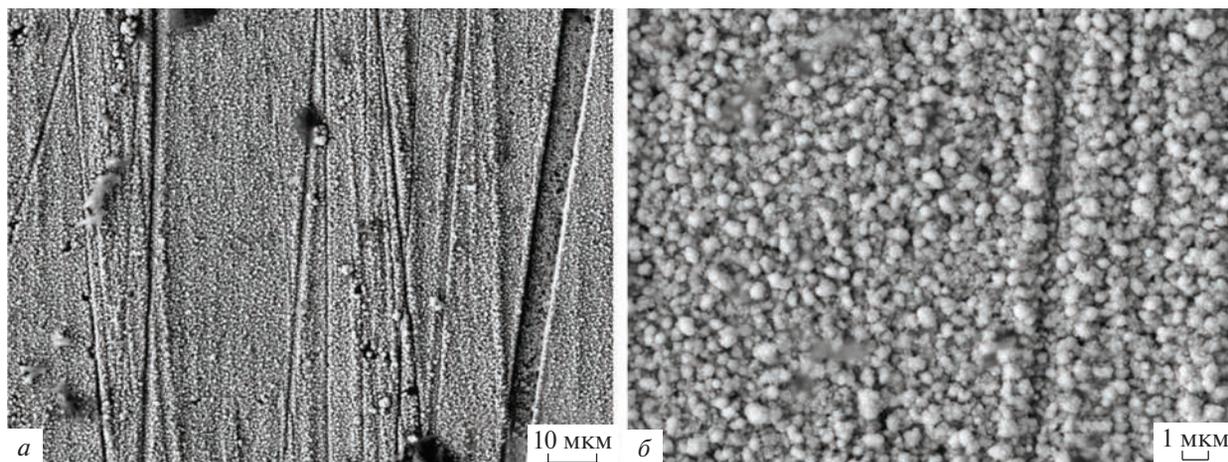


Рис. 3. Микрофотографии поверхности пленок сплава Pd60%Cu40%, модифицированных классической палладиевой чернью.

Модифицирующий слой, полученный по классической методике, представлял из себя шарообразные частицы с характерными размерами, лежащими в диапазоне 100–150 нм. Микрофотографии поверхности пленок сплава Pd60%Cu40%, модифицированных классической палладиевой чернью, представлены на рис. 3.

Модифицирующий слой, полученный по авторской методике, представлял из себя нитевидные частицы с характерным диаметром сечения, лежащим в диапазоне 13–15 нм. Микрофотографии поверхности пленок сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями, представлены на рис. 4.

Средняя толщина модифицирующего слоя, нанесенного на поверхность пленок сплава Pd60%Cu40%, составила порядка 1 мкм как для классической палладиевой черни, так и для нанонитей. Микрофотографии срезов модифицированных пленок представлены на рис. 5.

Разработанные пленки, модифицированные двумя типами покрытий и без покрытия, были исследованы в процессах низкотемпературного транспорта водорода в качестве газодиффузионных мембран. Для проведения экспериментов по измерению потоков был выбран температурный диапазон 25–100°C. Такой выбор обусловлен тем, что именно в данном диапазоне проницаемость палладийсодержащих мембран может быть увеличена путем поверхностной активации веществами, катализирующими процесс транспорта водорода. Как известно [57], скорости потока водорода через мембрану на основе палладия ограничиваются двумя стадиями диффузией и процессами на поверхности. Ранее было показано, что лимитирующими стадиями в кинетике водородопроницаемости палладиевых сплавов можно считать стадии диффузии и диссоциации/рекомбинации (в рамках поверхностных процессов). Таким образом, процесс проницаемости водоро-

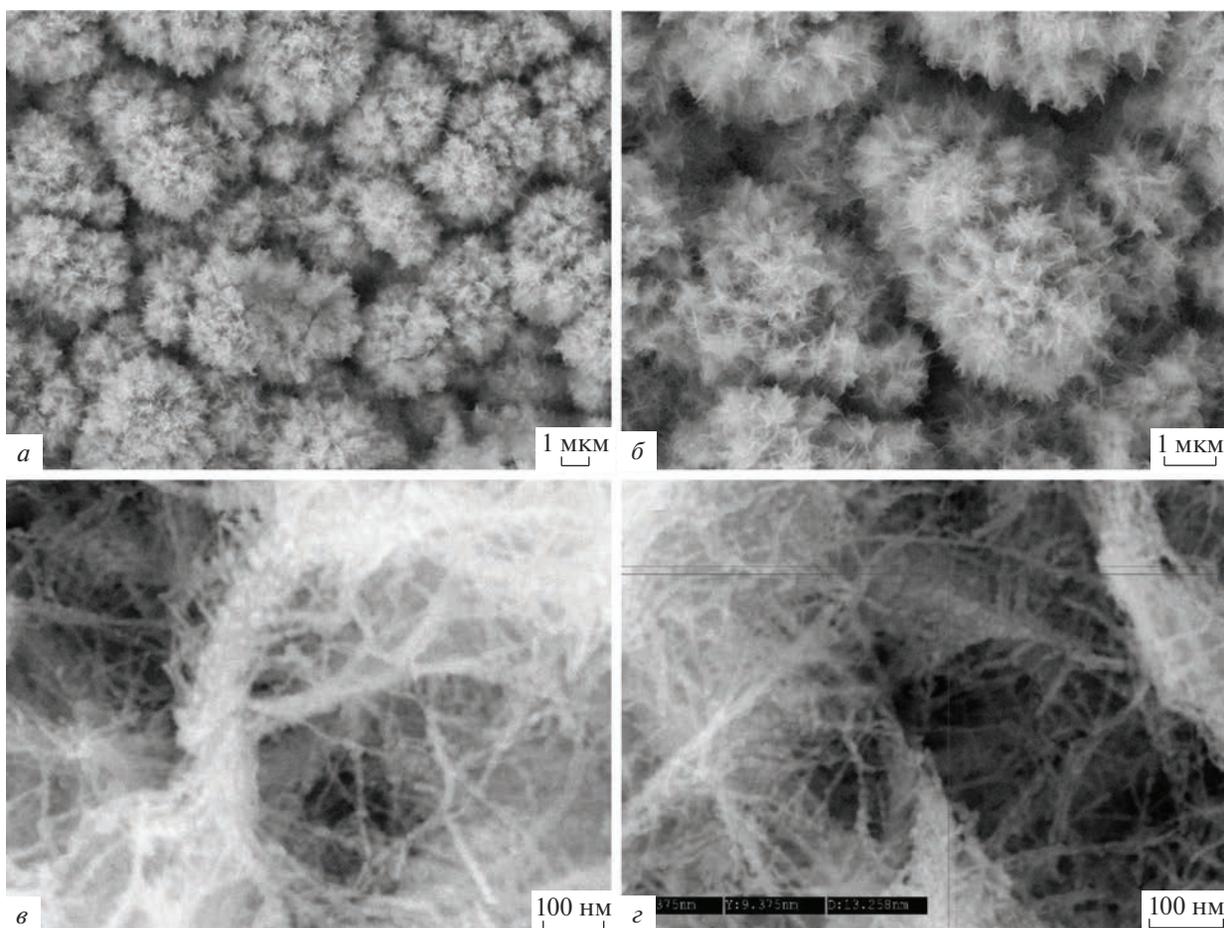


Рис. 4. Микрофотографии поверхности пленок сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями.

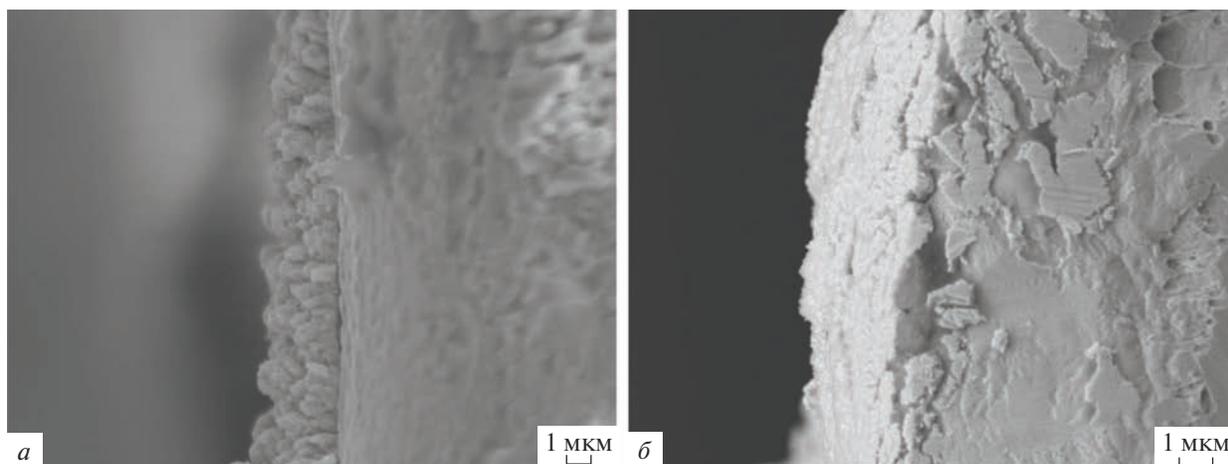


Рис. 5. Микрофотографии срезов пленок сплава Pd60%Cu40%, модифицированных классической палладиевой чернью (а) и нанонитями (б).

да через металлы может быть описан уравнением Ричардсона типа:

$$P = k(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2})e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)},$$

где P – водородопроницаемость мембраны, k – коэффициент пропорциональности, p_1 и p_2 – парциальные давления водорода в пред- и замембранном пространстве. Однако, экспериментальные данные часто отклоняются от этой зависимости, вслед-

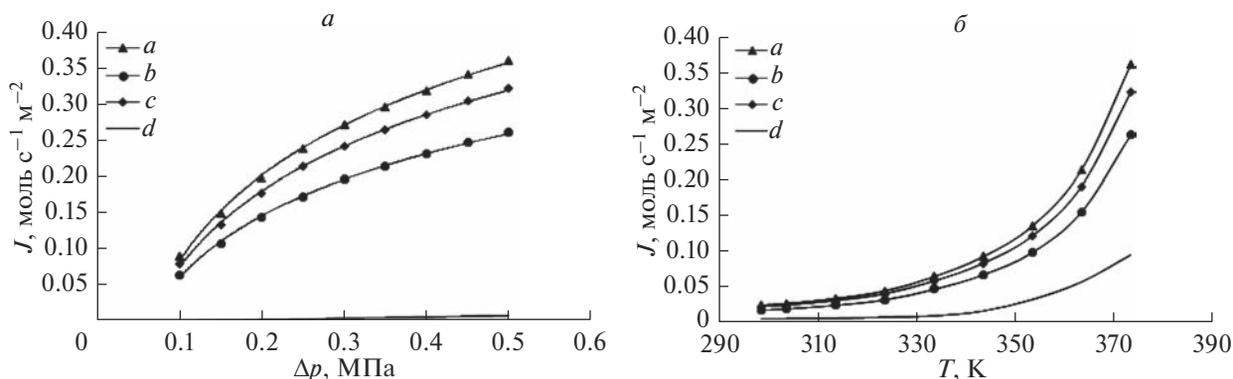


Рис. 6. а) Зависимость плотности потока водорода от избыточного давления на входной стороне мембран сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями с обеих (а), входной (б) и выходной (с) сторон и без покрытия (д). б) Температурная зависимость плотности потока водорода через мембраны сплава Pd60%Cu40%, модифицированные нанонитями с обеих (а), входной (б) и выходной (с) сторон и без покрытия (д).

ствии чего были выведены следующие уравнения для двух крайних случаев лимитирования [58]:

1. Лимитирование транспорта водорода диффузией:

$$P = \frac{Dk_s\sqrt{K_p}}{\delta}(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}),$$

где D – коэффициент диффузии водорода в металле, k_s – коэффициент растворимости атомарного водорода в металле, K_p – константа равновесия, δ – толщина мембраны.

2. Лимитирование транспорта водорода поверхностными процессами (в частности диссоциацией/рекомбинацией):

$$P = \frac{k_d}{2}(p_1 - p_2),$$

где k_d – константа скорости диссоциации.

В общем случае уравнение имеет вид:

$$P = k(p_1^n - p_2^n),$$

где n – показатель степени в пределах от 0.5 до 1.

Для наглядного определения лимитирующей стадии переноса водорода через разработанные мембраны были проведены измерения в диапазоне давлений от 0.1 до 0.5 МПа при температуре 100°C. При выбранной температуре наиболее очевидным представляется влияние поверхностных процессов на транспорт водорода. Как видно из рис. 6а, данные, полученные для пленок сплава Pd60%Cu40%, хорошо аппроксимируются уравнением первого порядка (показатель степени $n \approx 1$). Такой результат позволяет говорить о полном лимитировании процесса переноса водорода через мембрану поверхностными стадиями. Для определения степени вклада диссоциативной адсорбции и/или рекомбинативной десорбции также были исследованы мембраны, модифициро-

ванные нанонитями с входной, выходной и обеих сторон. Мембрана, модифицированная со входной стороны, отличалась показателем $n = 0.97$ в то время, как мембрана, модифицированная с выходной стороны, имела $n = 0.78$. Во время испытаний мембраны, модифицированной с обеих сторон, были получены значения n , равные 0.76. Положительный эффект от нанесения модифицирующего слоя может быть достигнут только в случае лимитирования переноса водорода поверхностными процессами и отсутствия влияния скорости диффузии. Как известно, такое возможно для адсорбции водорода на стороне подачи только при высоких температурах, когда коэффициент “прилипания” водорода будет низким, или низких температурах, когда десорбция на стороне пермеата влияет на скорость проникновения водорода. Из полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, о том, что стадия рекомбинативной десорбции оказывает гораздо большее влияние на лимитирование процесса, нежели диссоциативная адсорбция. Однако, максимальный эффект снижения поверхностных ограничений был продемонстрирован при модификации обеих сторон мембраны, обеспечив переход к режиму сочетания двух ограничивающих стадий.

Полученные результаты также были подтверждены испытаниями разработанных мембран в условиях изменения температур от 25 до 100°C. Как видно из рис. 6б, наивысшими значениями плотности потока обладали мембраны с модифицирующим слоем, нанесенным на обе поверхности, до 0.36 моль с⁻¹ м⁻² при 100°C. Полученные значения плотности потока оказались до 1.13 раза выше, чем для мембран, модифицированных только с выходной стороны (0.32 моль с⁻¹ м⁻²), и до 1.38 раза выше, чем для мембран, модифицированных только с входной стороны (0.26 моль с⁻¹ м⁻²).

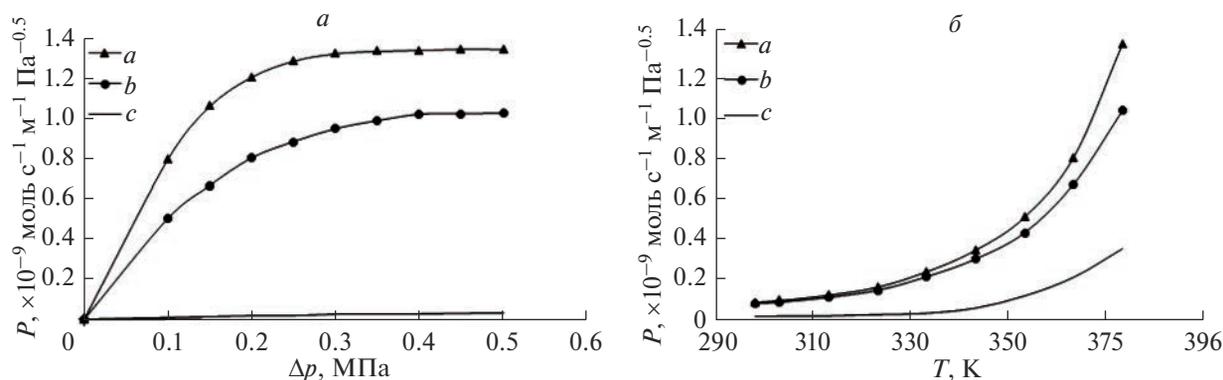


Рис. 7. а) Зависимость водородопроницаемости от избыточного давления на входной стороне для мембран сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями (а) и классической чернью (б), и без покрытия (с). б) Температурная зависимость водородопроницаемости для мембран сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями (а) и классической чернью (б), и без покрытия (с).

Для мембран с модификатором, нанесенным на обе стороны, плотности потока увеличивалась в 3.8 раза относительно мембран без покрытия. Достижение полученных результатов оказалось возможным благодаря активации поверхности мембран сплава Pd60%Cu40% с помощью модификаторов, поскольку именно в выбранном температурном диапазоне транспорт водорода лимитируется поверхностными процессами, а следовательно, состояние поверхности оказывает значительное влияние.

В рамках исследования также были получены графики, отражающие зависимость водородопроницаемости разработанных мембран сплава Pd60%Cu40% без покрытия и модифицированных классической чернью и нанонитями от температуры и избыточного давления. Из рис. 7 видно, что наивысшие значения проницаемости продемонстрировали мембраны, модифицированные нанонитями, которые в числовом эквиваленте составили до 1.33×10^{-9} моль $\text{с}^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ Па}^{-0.5}$ при 100°C и давлении 0.5 МПа. Полученные значения проницаемости оказались до 1.3 раза выше относительно мембран, модифицированных классической чернью (до 1.01×10^{-9} моль $\text{с}^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ Па}^{-0.5}$). Проницаемость модифицированных слоев из нанонитей оказалась почти в 4 раза выше, чем для мембран без покрытия. Вероятно, полученные результаты могут быть обусловлены как увеличением шероховатости поверхности мембран, так и увеличением каталитических активных центров. Последний эффект особенно заметен по результатам проницаемости водорода, полученным для мембран, модифицированных двумя различными типами покрытий, максимально схожей степени развитости.

Ещё одним важным параметром при разработке эффективных высокопроизводительных мембран является их селективность. В рамках прове-

денного эксперимента селективность разработанных мембран сплава Pd60%Cu40%, без покрытия и модифицированных классической чернью и нанонитями, исследовалась через соотношение проходящих потоков H_2 к N_2 в условиях перепада давлений в предмембранном пространстве в диапазоне 0.1–0.5 МПа. Из представленных на рис. 8 данных, можно заметить, что все разработанные мембраны обладали достаточно высокой и весьма близкой селективностью. При этом наибольшие значения параметра удалось зафиксировать для мембран, модифицированных нанонитями, до 3552 при избыточном давлении 0.5 МПа. Эксперимент по селективности представлял из себя полный цикл, в котором давление сначала поднималось, а затем снижалось к исходному значению. В результате такого эксперимента, несмотря на незначительный спад селективности, гистерезисной зависимости не было обнаружено. Это позволяет говорить о способности разработанных мембранных материалов выдерживать перепады давления, сохраняя при этом свои основные свойства. Результаты проведенного эксперимента также позволяют говорить об отсутствии дефектов в разработанных мембранах.

Для оценки эффективности работы разработанных мембран по основным параметрам был проведен сравнительный анализ результатов, полученных в настоящем исследовании, с данными из литературных источников и представлен в табл. 1. Следует обратить внимание на то, что в мировой литературе на сегодняшний день присутствует довольно малое количество работ со стабильными и воспроизводимыми результатами по низкотемпературной проницаемости водорода через палладий и его сплавы. Существующие же работы сильно разнятся в получаемых данных и в большинстве своем не исследуют области температур ниже 100°C . Согласно данным, приве-

Таблица 1. Параметры проницаемости и селективности мембран на основе палладия и его сплавов

Мембрана	Подложка	Толщина, мкм	J , моль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$	P , 10^{-9} моль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-1} \text{Па}^{-0.5}$	Температура, К	Δp , МПа	Селективность H_2/N_2	Источник
Pd	YSZ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	5	0.205	0.17	423	0.4	350	[59]
Pd	Кремний	8	0.5	1.39	373	0.1	5700 (He/N_2)	[60]
Pd77Ag23	–	100	0.049	1.7	373	0.1	–	[61]
Pd80%Ag20%	Пористый алюминий	3.2	0.31	0.24	373	0.2	347	[62]
Pd77%Ag23%	–	84	0.09	1.11	473	0.5	–	[63]
Pd66%Cu34%	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4	0.06	0.043	373	0.35	5000	[64]
Pd47%Cu53%	N_3 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – ZrO_2)	3.5	0.06	0.031	373	0.5	100	[65]
Нанонити/Pd60%Cu40%	–	25	0.36	1.33	373	0.5	3552	Эта работа
Классическая чернь/ Pd66%Cu34%	–	25	0.27	1.01	373	0.5	3371	Эта работа
Pd66%Cu34%	–	25	0.09	0.34	373	0.5	2619	Эта работа

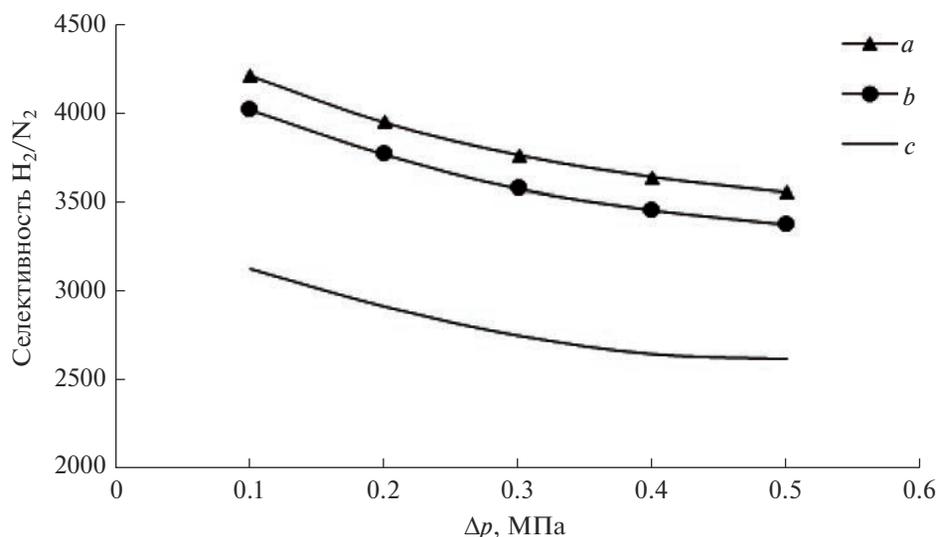


Рис. 8. Зависимость селективности H_2/N_2 от избыточного давления на входной стороне для мембран сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями (a) и классической чернью (b), и без покрытия (c).

денным в табл. 1, можно отметить, что разработанные мембранные материалы на основе сплава Pd60%Cu40% обладали достаточно высокими показателями проницаемости и селективности, не уступающими большинству аналогов.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе проведено комплексное исследование тонких модифицированных мембран сплава Pd60%Cu40%. В качестве поверхностных модификаторов использовали классическую палладиевую чернь и нитевидные частицы, полученные по авторской методике. Поверхностная модификация разработанных металлических пленок позволила достичь высоких показателей плотности потока и водородопроницаемости при низких температурах (25–100°C). В выбранном температурном диапазоне модификация поверхности имеет значительное влияние, поскольку именно в нем процесс переноса водорода лимитируется диссоциативно-ассоциативными стадиями. Показано, что нанесение модифицирующего слоя на поверхность разработанных мембран сплава Pd60%Cu40% способно существенно снизить поверхностные ограничения, осуществляя переход к диффузионно-ограниченному режиму (показатель степени $n = 0.76$). Зафиксировано значительное увеличение плотности проникающего потока водорода (до 0.36 моль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$ при 100°C) и водородопроницаемости (до 1.33×10^{-9} моль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-1} \text{Па}^{-0.5}$ при 100°C и давлении 0.5 МПа) для мембран сплава Pd60%Cu40%, модифицированных нанонитями. Полученные значения проницаемости оказались почти в 4 раза выше относительно немодифицированных мембран. Показаны высо-

кие значения селективности H_2/N_2 (до 3552) и отсутствие существенных дефектов для разработанных модифицированных мембранных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-72-00045, <https://rscf.ru/project/21-72-00045/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 627. <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
2. *Apel P.Y., Velizarov S., Volkov A.V. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2022. V. 4. P. 69. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020032>
3. *Mironova E.Y., Ermilova M.M., Orekhova N.V. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. P. 246. <https://doi.org/10.1134/S251775161904005X>
4. *Stenina I., Yaroslavtsev A.* // Processes. 2023. V. 11. № 56. <https://doi.org/10.3390/pr11010056>
5. *Petriev I.S., Lutsenko I.S., Pushankina P.D. et al.* // Russ. Phys. J. 2022 V. 65. P. 312. <https://doi.org/10.1007/s11182-022-02637-x>
6. *Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2023. V. 5. P. 69. <https://doi.org/10.1134/S2517751623020038>
7. *Gallucci F., Fernandez E., Corengia P. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2013. V. 92. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.01.008>
8. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 13310. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.205>

9. *Apel P.Y., Bobreshova O.V., Volkov A.V. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1134/S2517751619020021>
10. *Lytikina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M. et al.* // Pet. Chem. 2017. V. 57. P. 1219.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117130072>
11. *Fedotov A.S., Tsodikov M.V., Yaroslavtsev A.B.* // Processes. 2022. V. 10. № 2060.
<https://doi.org/10.3390/pr10102060>
12. *El-Shafie M., Kambra S., Hayakawa Y.* // S. Afr. J. Chem. Eng. 2021. V. 35. P. 118.
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.09.005>
13. *Prikhno I.A., Safronova E.Y., Stenina I.A. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. P. 265.
<https://doi.org/10.1134/S2517751620040095>
14. *Petrev I., Pushankina P., Shostak N. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 228.
<https://doi.org/10.3390/ijms23010228>
15. *Ryu S., Badakhsh A., Oh J.G. et al.* // Membranes. 2023. V. 13. № 23.
<https://doi.org/10.3390/membranes13010023>
16. *Fasolin S., Barison S., Agresti F. et al.* // Membranes. 2022. V. 12. № 722.
<https://doi.org/10.3390/membranes12070722>
17. *Yin Z., Yang Z., Du M. et al.* // J. Membr. Sci. 2022. V. 654. № 120572.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120572>
18. *Petrev I.S., Pushankina P.D., Lutsenko I.S. et al.* // Doklady Physics. 2021. V. 66. P. 209.
<https://doi.org/10.1134/S1028335821080061>
19. *Nam S.-E., Lee K.-H.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 192. P. 177.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00499-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00499-9)
20. *Nam S.-E., Lee K.-H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 100.
<https://doi.org/10.1021/ie040025x>
21. *Islam M.S., Rahman M.M., Ilias S.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2012. V. 37. P. 3477.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.024>
22. *Kim D.-W., Park Y.J., Moon J.-W.* // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 3036.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.11.126>
23. *Bosko M.L., Fontana A.D., Tarditi A. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. P. 15572.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.082>
24. *Zhu K., Li X., Zhang Y. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2022. V. 47. P. 6734.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.021>
25. *Alrashed F.S., Paglieri S.N., Alismail Z.S. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. P. 21939.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.020>
26. *Sazali N.* // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2020. V. 107. P. 2465.
<https://doi.org/10.1007/s00170-020-05196-y>
27. *Rahimpour M.R., Samimi F., Babapoor A. et al.* // Chem. Eng. Process: Process Intensif. 2017. V. 121. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.021>
28. *Wei W., Liu L.C., Gong H.R. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2019, 159, 440–447.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.12.037>
29. *Zhao C., Goldbach A., Xu H.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 542. P. 60.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.049>
30. *Ievlev V.M., Solntsev K.A., Vasiliev A.L. et al.* // Processes. 2022. V. 10. № 2632.
<https://doi.org/10.3390/pr10122632>
31. *Moon D.-K., Han Y.-J., Bang G. et al.* // Korean J. Chem. Eng. 2019. V. 36. P. 563.
<https://doi.org/10.1007/s11814-019-0237-7>
32. *Howard B.H., Killmeyer, R.P., Rothenberger K.S. et al.* // J. Membr. Sci. 2004. V. 241. P. 207.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.04.031>
33. *Nayebossadri S., Speight J., Book D.* // J. Membr. Sci. 2014. V. 451. P. 216.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.002>
34. *Martin M.H., Galipaud J., Tranchot A. et al.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 90. P. 615.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.140>
35. *Yuan L., Goldbach A., Xu H.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 37. P. 10952.
<https://doi.org/10.1021/jp073807n>
36. *Gao M.C., Ouyang L., Doğan Ö.N.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 574. P. 368.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.126>
37. *Yuan L., Goldbach A., Xu H.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 12692.
<https://doi.org/10.1021/jp8049119>
38. *Opalka S.M., Huang W., Wang D. et al.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. P. 583.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.130>
39. *Shinoda Y., Takeuchi M., Dezawa N. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. P. 36291.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.127>
40. *Roa F., Block M.J., Way J.D.* // Desalination. 2002. V. 147. P. 411.
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00636-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00636-7)
41. *Petrev I., Pushankina P., Bolotin S. et al.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 620. № 118894.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118894>
42. *Kudashova D.S., Falina I.V., Kononenko N.A. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2023. V. 5. P. 18.
<https://doi.org/10.1134/S2517751623010043>
43. *Yaroslavtsev A.B.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. № 39–40. P. 2935–2940.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.025>
44. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V.* // Pure and Applied Chemistry. 2020. V. 92. № 7. P. 1147–1157.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-1208>
45. *Voropaeva E.Y., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1677.
<https://doi.org/10.1134/S0036023608110016>
46. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Voropaeva E.Yu. et al.* // Polymers for Advanced Technologies. 2009. V. 20. № 6. P. 566–570.
<https://doi.org/10.1002/pat.1384>
47. *Golubenko D.V., Karavanova Y.A., Melnikov S.S. et al.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 777–784.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.024>
48. *Safronova E.Y., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 13.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610010031>

49. *Vielstich W.* Brennstoffelemente. Moderne Verfahren zur elektrochemischen Energiegewinnung, Verlag Chemie, Weinheim 1965.
50. *Petriev I., Pushankina P., Lutsenko I. et al.* // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 2081. <https://doi.org/10.3390/nano10102081>
51. *Petriev I., Pushankina P., Glazkova Y. et al.* // *Coatings*. 2023. V. 13. P. 621. <https://doi.org/10.3390/coatings13030621>
52. *Basov A., Dzhimak S., Sokolov M. et al.* // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 1164. <https://doi.org/10.3390/nano12071164>
53. *Pushankina P., Baryshev M., Petrieв I.* // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 4178. <https://doi.org/10.3390/nano12234178>
54. *Petrieв I.S., Pushankina P.D., Lutsenko I.S. et al.* // *Tech. Phys. Lett.* 2021. V. 47. P. 803. <https://doi.org/10.1134/S1063785021080216>
55. *Xiong Y., Ye W., Chen W. et al.* // *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 5800. <https://doi.org/10.1039/C6RA25900F>
56. *Wang L., Zhai J.-J., Jiang K. et al.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2015. V. 40. P. 1726. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.128>
57. *Ward T.L., Dao T.* // *J. Membr. Sci.* 1999. V. 153. P. 211. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00256-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00256-7)
58. *Baychtok Y.K., Sokolinsky Y.A., Ayzenbud M.B.* // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 50. P. 1543.
59. *Pacheco Tanaka D.A., Llosa Tanco M.A., Okazaki J. et al.* // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 320. P. 436. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.044>
60. *Nomura M., Ono K., Gopalakrishnan S. et al.* // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 251. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.11.008>
61. *Itoh N., Xu W.-C.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1993. V. 107. P. 83. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85117-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85117-8)
62. *Okazaki J., Pacheco Tanaka D.A., Llosa Tanco M.A. et al.* // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 282. P. 370. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.042>
63. *Santucci A., Borgognoni F., Vadrucci M. et al.* // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 444. P. 378. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.058>
64. *Pan X., Kilgus M., Goldbach A.* // *Catal. Today*. 2005. V. 104. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.049>
65. *Zhao C., Goldbach A., Xu H.* // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 542. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.049>

Investigation of Low-Temperature Hydrogen Permeability of Surface Modified Pd–Cu Membranes

I. S. Petrieв^{1, 2, *}, P. D. Pushankina¹, and G. A. Andreev¹

¹*Kuban state university, Krasnodar, 350040 Russia*

²*Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of the Russian Academy of The Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

*e-mail: petrieв_iliya@mail.ru

The Pd60%Cu40% membranes were modified with nanostructured coatings to intensify low-temperature (25–100°C) hydrogen transport. Classical palladium black and filamentous particles were applied as surface modifiers by electrodeposition. The experiment results confirmed significant reducing of surface limitations by modifying layer application on both surfaces of the developed membranes of the Pd60%Cu40% alloy. The study of the developed membranes in the low-temperature hydrogen transport processes demonstrated high and stable flux up to 0.36 mmol s⁻¹ m⁻², as well as high hydrogen permeability up to 1.33 × 10⁻⁹ mol s⁻¹ m⁻² Pa^{-0.5}. In numerical terms, the values of the membranes of the Pd60%Cu40% alloy modified with nanofilaments were up to 1.3 and 3.9 times higher compared to membranes modified with classical black and uncoated ones, respectively. The developed Pd60%Cu40% membranes also demonstrated a high level of H₂/N₂ selectivity – up to 3552. The strategy of surface modification of palladium-based membranes can shed new light on the development and manufacturing of high-performance and selective membranes for ultrapure hydrogen evolution devices.

Keywords: palladium-containing membranes, surface modification, nanostructured surface, hydrogen carriers, hydrogen permeability