



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12222>**Роль химического состава сплавов палладия  
в их водородопроницаемости**Н. Б. Морозова<sup>1,2</sup>, А. И. Донцов<sup>1,2</sup>, Д. А. Погорелова<sup>1</sup>, Т. В. Дубовицкая<sup>2</sup><sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация<sup>2</sup>ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук,  
Ленинский проспект, 49, Москва 119334, Российская Федерация**Аннотация**

Целью статьи было выявление роли легирующего компонента в сплавах палладия на параметры водородопроницаемости.

Методами циклической вольтамперометрии и катодно-анодной хроноамперометрии исследовано электрохимическое поведение холоднокатаных сплавов систем Pd-5Pb, Pd-6Ru и Pd-7Y (мас. %) в процессах инжекции и экстракции атомарного водорода в деаэрированном водном растворе 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Выявлена роль свинца, рутения и иттрия в процессах внедрения и ионизации атомарного водорода. Данные вольтамперометрии и хроноамперометрии свидетельствуют о более высокой скорости ионизации для сплава Pd-6Ru. Параметры водородопроницаемости, рассчитанные по катодным спадам тока, показывают, что водородопроницаемость сплавов изменяется в ряду Pd-6Ru > Pd-7Y > Pd-5Pb. Эффективная константа скорости инжекции для всех сплавов совпадает в пределах ошибки измерений, тогда как эффективная константа скорости экстракции атомарного водорода выше для Pd-5Pb. Предельная растворимость рутения в сплаве Pd-6Ru способствует пассивации межзеренных границ в сплаве избыточным рутением, оставляя преимущественное движение атомарного водорода только по телу зерна. Это приводит к более высокой водородопроницаемости.

**Ключевые слова:** палладий, сплавы Pd-7Y, Pd-5Pb, Pd-6Ru, водородопроницаемость, атомарный водород, фазограничный переход, мембранное разделение

**Источник финансирования:** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 23-19-00767.

**Для цитирования:** Морозова Н. Б., Донцов А. И., Погорелова Д. А., Дубовицкая Т. В. Роль химического состава сплавов палладия в их водородопроницаемости. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 474–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12222>

**For citation:** Morozova N. B., Dontsov A. I., Pogorelova D. A., Dubovitskaya T. V. The role of the chemical composition of palladium alloys in their hydrogen permeability. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 474–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12222>

✉ Морозова Наталья Борисовна, e-mail: [mnb@chem.vsu.ru](mailto:mnb@chem.vsu.ru)

© Морозова Н. Б., Донцов А. И., Погорелова Д. А., Дубовицкая Т. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Водород в настоящее время широко рассматривается как основной компонент чистой энергии, т. е. энергетическое решение для XXI века и топливо постнефтяной эры. Он позволит снизить угрозу глобального потепления, одновременно гарантируя устойчивость и безопасность энергетики. Водород может быть получен различными методами, такими как водогазовый переход, газовый риформинг из ископаемого топлива и электролиз воды [1–3].

Однако полученный этими способами водород обычно содержит газообразные примеси, которые необходимо дополнительно отделить. Мембранное разделение с экономичностью, энергосбережением, простотой в эксплуатации и экологичностью считается очень перспективной технологией для производства водорода высокой чистоты [4–6].

Палладий обладает высокой селективностью к водороду и проницаемостью, пластичностью, а также высокой химической совместимостью [7, 8]. Его сплавы широко используются в качестве мембранных материалов в технологиях разделения водорода, что позволяет снизить экономические затраты при его производстве [9]. Состав сплава оказывает существенное влияние на его проницаемость для водорода. Металлические мембраны могут содержать металлы и сплавы с целым рядом элементарных компонентов, которые ограничивают диффузию атома H через мембрану из сплава [10, 11]. Высокая стоимость палладия является основным ограничением для его промышленного применения. Таким образом, необходимы альтернативные мембраны из сплава с более высокой проницаемостью для водорода, более низкой стоимостью и более богатыми ресурсами, чем мембраны из сплава Pd.

Легирование палладия такими химическими элементами как Pb, Ru, Cu, Y, Ag позволяет достичь увеличения срока их службы [12–14]. Кроме того, даже небольшие количества некоторых металлов приводят к увеличению твердости, прочности, коррозионной стойкости и облегчают процессы сорбции и десорбции H.

Многообещающим способом получения мембран из металлического сплава Pd с удовлетворительными характеристиками и прочностью является сплавление Pd с Ru [15]. Механические, физические, электрические, кинетические и термодинамические свойства системы PdRu изучались в течение длительного времени [16].

Система Pd–Ru проявляет ограниченную растворимость во всем диапазоне составов в зависимости от температуры. Растворимость Ru в Pd увеличивается с повышением температуры и достигает максимального значения при перитектической температуре для образца, содержащего 21 % Ru. В [17] сообщают, что твердость мембраны из сплава Pd–Ru на 80 % выше, чем у чистого палладия, в то время как проницаемость для водорода очень близка к чистому палладию в диапазоне 4.5–10 мас. % Ru. В целом сплавы Pd–Ru с однородной структурой и произвольным соотношением металлов весьма желательны для фундаментальных научных исследований и коммерческого проектирования материалов [18].

Мембраны из сплава Pd–Y представляют интерес для очистки H от примесей. Во многих работах [19–21] показано, что эти сплавы обладают более высокой диффузионной проницаемостью, чем чистый палладий. Добавление всего 1.68 ат. % Y увеличивает водородопроницаемость при 300 °C примерно на 80 % по сравнению с чистым Pd, в то время как добавление ~ 8 ат. % Y увеличивает проницаемость более чем в 5 раз [22]. Мембрана Pd–8Y демонстрирует максимальную наблюдаемую проницаемость в диапазоне измеренных температур от 25 до 460 °C. Однако согласно [21] при легировании палладия иттрием образуется фаза Pd<sub>7</sub>Y, которая снижает растворимость и диффузию водорода, поэтому целесообразнее всего использовать сплавы с низкой атомной долей  $X_Y \leq 0.06$ .

Перспективным, с точки зрения высокой водородопроницаемости, является сплав Pd–Pb. Добавки свинца сильно упрочняют палладий, незначительно снижая пластичность, и повышают проницаемость по водороду. Максимальная растворимость свинца в палладии достигается при температуре эвтектики (1470 K) и составляет 20 мас. % [23]. Добавки свинца сильно упрочняют палладий, незначительно снижая пластичность, при этом водородопроницаемость повышается. Максимальной водородопроницаемостью обладают сплав с 8 ат. % Pb [24].

Объектами данного исследования служили сплавы на основе палладия с иттрием, свинцом и рутением. Целью работы являлось выявление роли легирующего компонента в сплавах палладия на параметры водородопроницаемости.

## 2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны сплавы Pd–5Pb (95 мас. % Pd и 5 мас. % Pb),

Pd-6Ru (94 мас. % Pd и 6 мас. % Ru), Pd-7Y (93 мас. % Pd и 7 мас. % Y). Все исследуемые сплавы представляют собой твердые растворы замещения с ГЦК решеткой. Из представленных сплавов получали фольгу методом холодной прокатки с последующим отжигом при 950 °С в течение 3 ч, а затем проводили прокатку на четырехвалковом стане по 10 проходов с промежуточными вакуумными отжигами при 900 °С в течение 30–90 мин. Толщина исследуемых образцов составила:  $L(\text{Pd-5Pb}) = 46$  мкм,  $L(\text{Pd-6Ru}) = 30$  мкм,  $L(\text{Pd-7Y}) = 50$  мкм, которую измеряли электронным микрометром МК Ц 25.

Геометрические характеристики поверхности изучаемых сплавов проведены с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Атомно-силовой микроскоп Solver P47PRO в полуконтактном (прерывисто-контактном) режиме сканирования образца\*.

Рабочий раствор, в котором проводили исследования – деаэрированный раствор 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ос. ч.), приготовленный на бидистиллированной воде. Для деаэрации рабочего раствора через ячейку пропускали химически чистый аргон в течение 30 мин.

На этапе подготовки электрода к эксперименту проводили очистку поверхности фольги: обезжиривание этиловым спиртом (х. ч.) и промывание дистиллированной водой. Затем, с помощью токопроводящего графитового клея на графитовый электрод, наносили фольгу измеренной площади, которая не превышала 0.5 см<sup>2</sup>. Каждый образец использовался в течение одного цикла эксперимента, включающего в себя четырехкратное циклирование потенциала и серию хроноамперограмм с разным временем наводороживания от 1 до 10 с. После этого образец меняли.

Электрохимическое исследование проводилось в стеклянной трехэлектродной ячейке при температуре 25 °С с использованием электрода сравнения – медносульфатный (0.311 В), вспомогательного – платинированная платина и рабочего. Рабочим электродом служил электрод из спектрально чистого графита, на который с помощью токопроводящего клея наносили тонкие образцы металлической фольги.

Измерения проводили с использованием потенциостата ИРС-Сомраст с компьютерным управлением. Все потенциалы в работе отнесены к стандартному водородному электроду, а токи – к единице видимой поверхности.

\* Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Исследуемый электрод помещался в электрохимическую ячейку, наполненную рабочим раствором, выдерживался 500 секунд при потенциале предподготовки  $E_{\text{пр}}$  (для очистки поверхности), величина которого составила 0.3 В.

Получение циклических вольтамперограмм вели при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с, начиная от  $E_{\text{пр}}$  в катодную область до возникновения заметного катодного тока восстановления водорода ( $E = -0.14$  В). Затем переключали развертку потенциала в анодную область до выделения начала кислорода (до  $E = 1.5$  В). Циклирование проводилось 4 раза в одном и том же диапазоне потенциалов для электрохимической очистки поверхности электрода и ее стандартизации.

Кривые хроноамперограмм (ХАГ) регистрировали сразу после получения вольтамперограмм. На первом шаге происходила стандартизация поверхности электрода в течении 500 с при потенциале  $E_{\text{пр}}$ . Шаг 2 заключался в проведении инъекции атомарного водорода при потенциале наводороживания, равном  $-0.14$  В. В каждом цикле ХАГ изменяли время наводороживания от 1 до 10 с. На 3-м шаге при потенциале пика ионизации происходила экстракция атомарного водорода из сплава. Потенциал ионизации определялся по данным предшествующих вольтамперограмм, а именно по четвертому циклу, и мог меняться при смене образца фольги.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Исследование рельефа поверхности фольги

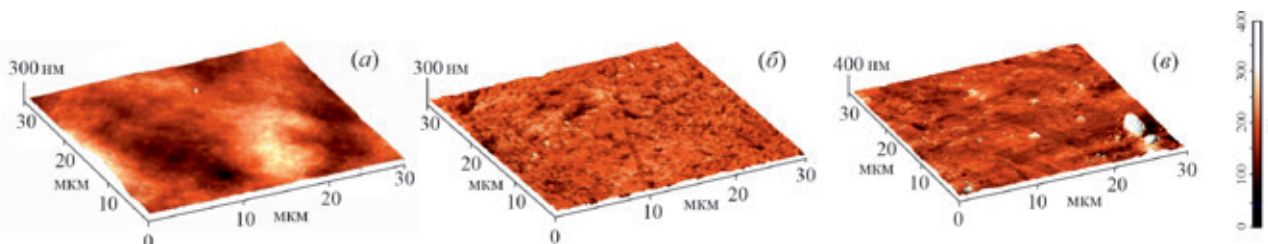
Характеристики Pd и его сплавов, а также значения шероховатости по результатам АСМ исследований представлены в табл. 1.

Анализируя данные табл. 1, можно отметить, что шероховатость поверхности всех исследуемых сплавов практически одинаковая (рис. 1), параметры кристаллической решетки мало отличаются друг от друга. Основное различие в природе второго компонента заключается в их электронной структуре. Рутений и иттрий являются *d*-металлами, которые проявляют хорошую растворимость по отношению к водороду. В то же время Pb относится к *p*-металлам, для которого данное свойство не является характерным. Поэтому следует предполагать, что сплав Pd-Pb может проявлять меньшую водородопроницаемость по сравнению с Pd-Ru и Pd-Y.

Ограниченная растворимость рутения в палладии [25] приводит к выделению избыточного

**Таблица 1.** Характеристики палладия и его сплавов

$\omega(X)$ , мас. %	Pd	PdX		
		5Pb	6Ru	7Y
Электронная конфигурация	[Kr] $4d^{10}5s^0$	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2 6p^2$	[Kr] $4d^5 5s^1$	[Kr] $4d^1 5s^2$
Радиус атома $r$ , пм	137	175	134	178
Параметр решетки [23], нм	0.3890	0.3908	0.3879	0.3875
Шероховатость, нм ( $30 \times 30$ мкм <sup>2</sup> )	–	$34 \pm 5$	$33 \pm 5$	$32 \pm 5$



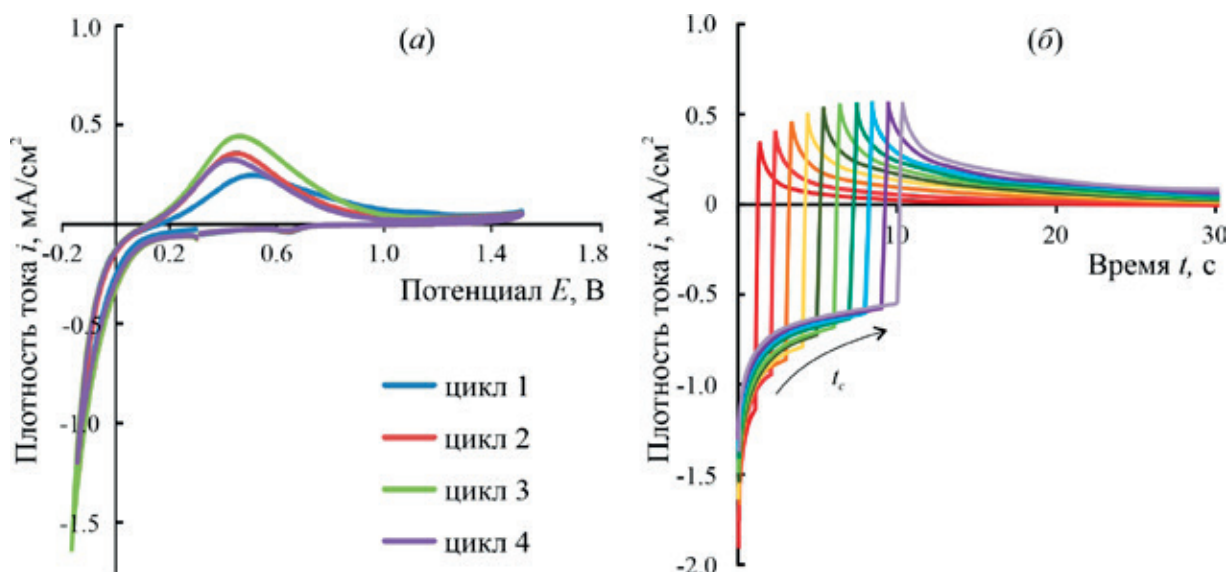
**Рис. 1.** АСМ-микрофотографии поверхности сплавов Pd5Pb (а), Pd6Ru (б) и Pd7Y (в)

Ru по границам кристаллической решетки для исследуемого в данной работе сплава. Это приводит к пассивации межкристаллитного пространства, которая препятствует движению атомарного водорода по границам в сплаве [26]. Как установлено в [27], доминирующим является поток атомарного водорода через тело кристаллитов, стимулируя появление различных структурных дефектов.

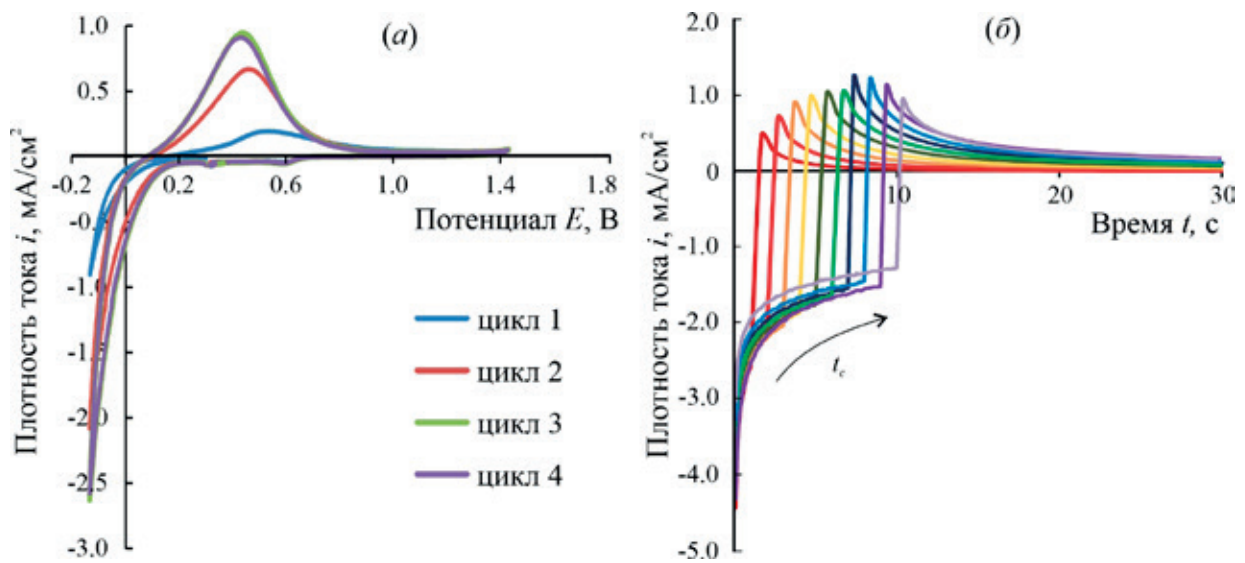
**3.2. Электрохимические исследования**

Циклические вольтамперограммы, полученные на всех изученных сплавах, имеют схожий вид. Для сплавов Pd-6Ru и Pd-5Pb при потенци-

але около 0.5 В уже с первого цикла вольтамперограмм наблюдается четко выраженный анодный пик, относящийся к ионизации атомарного водорода (рис. 2а, 3а). При потенциале около 0.7 В проявляется небольшой пик, соответствующий восстановлению оксида палладия. Образование PdO происходит на анодной ветви кривой в области потенциалов от 1.2 до 1.3 В и проявляется в виде малозаметного пика тока. Данный факт подтверждается литературными данными [28], а также постоянством расположения и высоты пика восстановления PdO на всех изученных сплавах.



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы (б) Pd-5Pb фольги в 0.1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, полученные на исследуемом образце



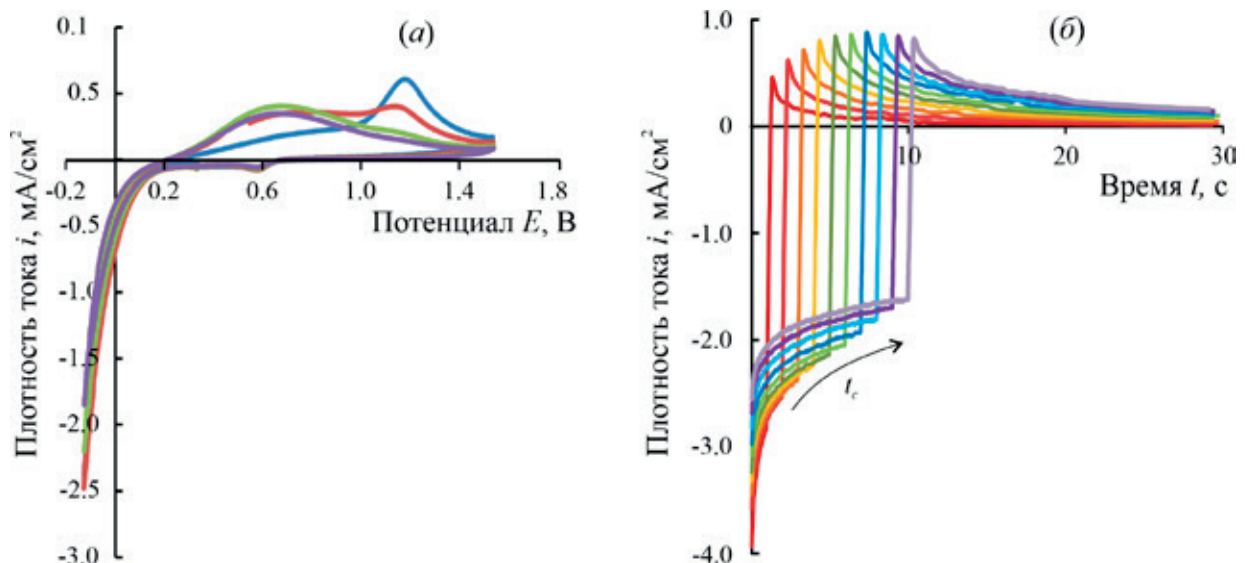
**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы (б) Pd-6Ru фольги в 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, полученные на исследуемом образце

Одновременно с окислением Pd при потенциале около 1.2 В для сплава Pd-7Y наблюдается ярко выраженный анодный пик, который снижается при переходе от 1 к 4 циклу (рис. 4а). Данный пик мы относим к электроокислению артефактов отжига органических веществ, используемых при прокатке сплава до фольги. Необходимо отметить, что на первом цикле вольтамперограммы Pd-7Y не наблюдается пика ионизации водорода, который постепенно проявляется при дальнейшем циклировании потенциала. Это происходит одновременно с исчезновением пика электроокисления. Вероятнее всего, проис-

ходит блокирование активных центров адсорбции, препятствующих взаимодействию атомарного водорода с поверхностью сплава.

Высота пика ионизации водорода на сплавах Pd-5Pb и Pd-7Y достигает 0.5 В, в то время как на сплаве Pd-6Ru почти в два раза выше. Проведение 4-х кратного циклирования потенциала способствует очистки поверхности сплава, что проявляется в росте пика ионизации атомарного водорода [29].

Катодные  $i, t$ -кривые для всех сплавов характеризуются резким спадом (рис. 2б–4б). При увеличении времени наводороживания от 1 до 10 с про-



**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы (б) Pd-7Y фольги в 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, полученные на исследуемом образце

исходит снижение катодных хроноамперограмм. Максимумы катодных кривых, соответствующие нулевой степени заполнения поверхности, с ростом  $t_c$  снижаются в 1.5 раза, причем это относится ко всем сплавам. Скорость инжекции атомарного водорода, характеризуемая катодным током, для Pd-5Pb сплава ниже, чем для других сплавов.

Анодные хроноамперограммы, отвечающие экстракции H, с ростом времени наводороживания увеличиваются за первые несколько секунд, а далее наблюдается их выход практически на постоянное значение. Для сплава Pd-6Ru скорость инжекции имеет более высокое значение (рис. 3б). Характер спада анодных  $i, t$ -кривых для всех сплавов аналогичен. Данный факт может служить подтверждение неизменности кинетики процессов инжекции-экстракции атомарного водорода.

### 3.3. Расчет параметров водородопроницаемости

Выявление природы второго компонента в процессах инжекции и экстракции атомарного водорода удобно рассматривать при сравнении параметров их водородопроницаемости. Расчет этих параметров проводили с использованием математической модели, описывающей инжекцию и экстракцию атомарного водорода в сплавах полубесконечной толщины ( $L > 10$  мкм) [30].

По теоретическому моделированию процесса внедрения атомарного водорода для компактных электродов полный катодный спад тока на начальном этапе ( $t \leq 3$  с) описывается уравнением (1):

$$i_c(t) = i_c(0) - F\bar{k} \left[ c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e \right] \frac{2\bar{k}t^{1/2}}{\pi^{1/2}D_{\text{H}}^{1/2}} = i_c(0) - \left[ i_c(0) - i_c^\infty \right] \frac{2\bar{k}}{\pi^{1/2}D_{\text{H}}^{1/2}} t^{1/2}, \tag{1}$$

где  $i_c(0)$  и  $i_c^\infty$  – начальный и стационарный катодный ток хроноамперограмм соответственно;  $\bar{k}$  – эффективная константа скорости экстракции водорода;  $D_{\text{H}}$  – коэффициент диффузии H в металлической фазе.

При времени катодной хроноамперограммы  $t > 4$  с лимитирующая стадия от фазограничного перехода переходит к твердофазной диффузии водорода в сплаве и описывается уравнением:

$$i_c(t) = i_c^\infty + \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} t^{-1/2}. \tag{2}$$

Исходя из (2), можно найти коэффициент водородопроницаемости  $K_D$ , включающий в себя коэффициент твердофазной диффузии H и изменение концентрационного водорода в фольге от его равновесного значения  $\Delta c_{\text{H}} = c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e$ :  $K_D = \Delta c_{\text{H}} \cdot D_{\text{H}}^{1/2}$ . \tag{3}

Анализируя катодные спады тока, соответствующие времени наводороживания 10 с, получены коэффициент водородопроницаемости  $K_D$ , эффективные константы скоростей инжекции и экстракции атомарного водорода  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$  соответственно, эффективная константа фазограничного равновесия  $K = \bar{k}/\bar{k}$ . А также проведена оценка концентрации атомарного водорода в сплаве  $\Delta c_{\text{H}}$  по (3) в предположении, что сплавы обогащены палладием, и коэффициент диффузии атомарного водорода в них мало отличается от чистого Pd.

Полученные значения параметров наводороживания, полученные по катодным спадам тока, представлены в табл. 2.

Водородопроницаемость  $K_D$  и, как следствие, концентрация атомарного водорода в сплаве  $\Delta c_{\text{H}}$  растет в ряду Pb→Y→Ru. Большие значения доверительных интервалов всех полученных параметров вызвано исследованием разных участков фольги одного сплава, которые могут незначительно отличаться своей структурой и шероховатостью.

Значения эффективных констант скоростей инжекции  $\bar{k}$  и экстракции  $\bar{k}$  отличаются незначительно и совпадают в пределах ошибки. Однако переход атомарного водорода через межфазную границу из раствора в сплав облегчен для сплава Pd-6Ru и затруднен для сплава Pd-7Y. В то же время переход атомарного водорода из спла-

**Таблица 2.** Параметры водородопроницаемости изучаемых сплавов, рассчитанные по катодным спадам тока хроноамперограмм

Сплав	$i_c^0$ , мА/см <sup>2</sup>	$i_c^\infty$ , мА/см <sup>2</sup>	$K_D \cdot 10^8$ , моль/(см <sup>2</sup> ·с <sup>1/2</sup> )	$K \cdot 10^{-4}$ , см <sup>-1</sup>	$\bar{k}$ , с <sup>-1</sup>	$\bar{k} \cdot 10^4$ , см/с	$\Delta c_{\text{H}} \cdot 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>
Pd-5Pb	1.79±0.20	0.65±0.38	1.51±0.61	1.92±0.77	8.33±1.16	4.52±1.23	2.75±1.11
Pd-7Y	2.31±0.44	1.23±0.15	1.74±0.65	2.22±0.83	7.85±3.07	3.55±0.25	3.17±1.18
Pd-6Ru	2.43±0.23	1.12±0.31	2.08±0.46	3.32±1.73	9.60±2.78	3.63±0.89	3.80±0.83

ва в надповерхностное состояние легче протекает для Pd-5Pb. Константа фазограничного обмена повторяет характер изменения коэффициента водородопроницаемости.

Исходя из предыдущих исследований [31], установлено, что параметры водородопроницаемости, полученные по катодным спадам тока, являются более информативными и исключают возможность дилатации кристаллической решетки, а также захват водорода в октаэдрических и тетраэдрических пустотах сплава [27, 32].

Обобщая все полученные результаты, можно заключить, что лучшая водородопроницаемость характерна для сплава Pd-6Ru, о чем свидетельствуют максимальные значения диффузионных параметров  $K_D$  и  $\Delta c_H$ . Вероятно, это связано со сходными значениями атомных радиусов Pd и Ru и электронной структуры, способствующей растворению атомарного водорода. Кинетические параметры инжекции и экстракции мало зависят от химической природы второго компонента. Для сплава Pd-7Y снижению водородопроницаемости способствует образование интерметаллида Pd<sub>7</sub>Y [21]. В случае сплава Pd-5Pb самые низкие значения водородопроницаемости, скорее всего, связаны с электронной структурой свинца, являющегося *p*-элементом и имеющим заполненный *5d*-подуровень. Также при сплавлении Pd и Pb возможен переход *d*-электронов с электронного подуровня палладия на *p*-подуровень свинца. Значения водородопроницаемости для исследуемых сплавов, полученные другими методами [33–35], согласуются по порядку и последовательности изменения величин. Провести корректное сравнение не представляется возможным из-за различных условий проведения эксперимента.

#### 4. Выводы

1. Электрохимическое поведение сплавов на основе палладия с рутением, иттрием и свинцом, имеющих практически одинаковый количественный состав, имеет схожий вид. Наибольшую скорость ионизации атомарного водорода демонстрирует сплава Pd-6Ru. В то же время загрязнение поверхности продуктами отжига органических веществ, используемых при прокатке, наиболее проявляется на сплаве Pd-7Y. Возможно, здесь происходит сильная адгезия органических веществ с поверхностью сплава. Результаты катодных и анодных хроноамперограмм в целом подтверждают вольтамперометрическое поведение изученных сплавов.

2. Параметры водородопроницаемости, рассчитанные по катодным спадам тока, показывают, что водородопроницаемость (моль/(см<sup>2</sup>·с<sup>1/2</sup>)) сплавов изменяется в ряду Pd-6Ru ( $2.08 \cdot 10^{-8}$ ) > Pd-7Y ( $1.74 \cdot 10^{-8}$ ) > Pd-5Pb ( $1.51 \cdot 10^{-8}$ ).

3. Эффективные константы скорости инжекции для всех сплавов совпадают в пределах ошибки измерений, а эффективные константы скорости экстракции (см/с) изменяются в ряду Pd-5Pb ( $4.52 \cdot 10^{-4}$ ) > Pd-6Ru ( $3.63 \cdot 10^{-4}$ ) ≈ Pd-7Y ( $3.55 \cdot 10^{-4}$ ). Следовательно, скорость экстракции атомарного водорода определяется природой легирующего компонента. Механизм проникновения атомарного водорода через межфазную границу в металлическую фазу для всех сплавов одинаков.

4. Предельная растворимость рутения в сплаве Pd-6Ru способствует пассивации межзеренных границ в сплаве избыточным рутением, оставляя преимущественное движение атомарного водорода только по телу зерна. Это приводит к более высокой водородопроницаемости.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Chen W. H., Chen C. Y. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review. *Applied Energy*. 2020;258: 114078. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114078>
2. Fan L., Li C., Aravind P., Cai W., Han M., Brandon N. Methane reforming in solid oxide fuel cells: challenges and strategies. *Journal of Power Sources*. 2022;538: 231573. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231573>
3. Шафиев Д. Р., Трапезников А. Н., Хохонов А. А., ... Субчева Е. Н. Методы получения водорода в промышленном масштабе. Сравнительный анализ. *Успехи в химии и химической технологии*. 2020;34(12): 53–57. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44712152>
4. Ockwig N. W., Nenoff T. M. Membranes for hydrogen separation. *Chemical Reviews*. 2007;107(10): 4078–4110. <https://doi.org/10.1021/cr0501792>
5. Shahbaz M., Al-Ansar T., Aslam M., ... McKay G. A state of the art review on biomass processing and

conversion technologies to produce hydrogen and its recovery via membrane separation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(30): 15166–15195. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.009>

6. Lin Y. M., Liu S. L., Chuang C. H., Chu Y. T. Effect of incipient removal hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming experimental and modelling. *Catalysis Today*. 2003;82(1-4): 127–139. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00212-8)

7. Rahimpour M. R., Samimi F., Babapoor A., Tohidian T., Mohebi S. Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2017;121(1): 24–49. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.021>

8. Товбин Ю. К., Вотяков Е. В. Влияние сорбированного водорода на свойства палладиевых мембран. *Журнал физической химии*. 2001;75(4): 721–726. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44545974>

9. Рошан Н. Р., Горбунов С. В., Чистов Е. М., ... Векмурза К. Мембраны из сплавов палладия для получения особочистого водорода. *Перспективные материалы*. 2020;6: 47–57. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-6-47-57>

10. Magnone E., Shin M. C., Lee J. I., Park J. H. Relationship between hydrogen permeability and the physical-chemical characteristics of metal alloy membranes. *Journal of Membrane Science*. 2023;674: 121513. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121513>

11. Livshits A. I. The hydrogen transport through the metal alloy membranes with a spatial variation of the alloy composition: Potential diffusion and enhanced permeation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(18): 13111–13119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.016>

12. Burhanov G. S., Gorina N. B., Kolchugina N. B., Roshan N. R., Slovetsky D. I., Chistov E. M. Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures. *Platinum Metals Review*. 2011;55(1): 3–12. <https://doi.org/10.1595/147106711X540346>

13. Авдюхина В. М., Бурханов Г. С., Назмутдинов А. З., Рошан Н. Р. Индуцированные водородом и вакансиями структурные и фазовые превращения в фольгах сплава Pd-Ru. *Перспективные материалы*. 2011;11: 68–72. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17561288>

14. Погорелова Д. А., Морозова Н. Б., Введенский А. В. Влияние рутения, иттрия и свинца на водородопроницаемость сплавов на основе палладия. *Электрохимия и коррозия металлов и сплавов: Сборник трудов Всероссийской конференции с международным участием, 4-5 октября 2023, г. Воронеж: Издательский дом ВГУ; 2023. с. 47–79.*

15. Hubkowska K., Koss U., Lukaszewski M., Czerwinski A. Hydrogen electrosorption into Pd-rich Pd-Ru alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013;704: 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.06.004>

16. Ryi S. K., Li A., Lim C. J., Grace J. R. Novel non-alloy Ru/Pd composite membrane fabricated by electroless plating for hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(15): 9335–9340. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.014>

17. Gade S. K., Keeling M. K., Davidson A. P., Hatlevik O., Way J. D. Palladium–ruthenium membranes for hydrogen separation fabricated by electroless co-deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34(15). 6484–6491. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.037>

18. Liu J., Bellini S., deNooijer N. C. A., ... Caravela A. Hydrogen permeation and stability in ultra-thin Pd-Ru supported membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(12): 7455–7467. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.212>

19. Hughes D. T., Harris I. R. Hydrogen diffusion membranes based on some palladium-rare earth solid solution alloys. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1979;117(117): 185–193. <https://doi.org/10.1524/zpch.1979.117.117.185>

20. Hughes D. T., Evans J., Harris I. R. The influence of order on hydrogen diffusion in the solid solution alloys Pd-5.75at.%Ce and Pd-8at.%Y. *Journal of the Less-Common Metals*. 1980;74(2): 255–262. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90160-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90160-5)

21. Wang D., Flanagan T. B., Shanahan K. Diffusion of H through Pd–Y alloy membranes. *Journal of Membrane Science*. 2016;499: 452–461. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.020>

22. Wileman R. C. J., Doyle M., Harris I. R. A Comparison of the permeability, solubility, and diffusion characteristics of H and D in a palladium–8% yttrium and palladium–25% silver solid solution alloy. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1989;164: 797–802. [https://doi.org/10.1524/zpch.1989.164.part\\_1.0797](https://doi.org/10.1524/zpch.1989.164.part_1.0797)

23. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 томах / под ред. Н. Н. Лякишева. М.: Изд-во Машиностроение; 1996. 872 с.*

24. Морозова Н. Б., Донцов А. И., Федосеева А. И., Введенский А. В. Водородопроницаемость фольги системы Pd-Pb разного состава. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;24(1): 85–94. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10977>

25. Hu Z., Li H., Zhao W., Zhou W., Hu S. Microstructure determination of PdRu immiscible alloys based on electron-pair distribution function and local elemental segregation. *Cell Reports Physical Science*. 2023;4(12): 101713. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2023.101713>



26. Иевлев В. М., Бурханов Г. С., Максименко А. А., ... Рошан Н. Р. Структура и свойства фольги мембранного сплава Pd–Ru, полученной в процессе магнетронного распыления. *Материаловедение*. 2013;11: 15–18. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20523438>

27. Gabrielli C., Grand P. P., Lasia A., Perrot H. Investigation of hydrogen adsorption-absorbtion into thin palladium films. I. Theory. *Journal of The Electrochemical Society*. 2004;151(11): A1925–A1936. <https://doi.org/10.1149/1.1797033>

28. Gabrielli C., Grand P. P., Lasia A., Perrot H. Investigation of hydrogen adsorption-absorbtion into thin palladium films. II. Cyclic voltammety. *Journal of The Electrochemical Society*. 2004;151(11): A1937–A1942. <https://doi.org/10.1149/1.1797035>

29. Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Козадеров О. А., Введенский А. В. Холоднокатанные бинарные сплавы палладия с медью и рутением: внедрение и экстракция атомарного водорода. *Электрохимия*. 2022;58(9): 584–595. <https://doi.org/10.31857/S0424857022090055>

30. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. I. Анализ модели. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014;50(6): 573–578. <https://doi.org/10.7868/S0044185614060138>

31. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. II. Экспериментальные данные. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015;51(1): 72–80. <https://doi.org/10.7868/S004418561501009X>

32. Кузнецов В. В., Халдеев Г. В., Кичигин В. И. *Наводороживание металлов в электролитах*. М.: Изд-во Машиностроение; 1993. 244.

33. Didenko L. P., Sementsova L. A., Chizhov P. E., Babak V. N., Savchenko V. I. Separation performance of foils from Pd–In(6%)–Ru(0.5%), Pd–Ru(6%), and Pd–Ru(10%) alloys and influence of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and water vapor on the H<sub>2</sub> flow rate through the test membranes. *Russian Chemical Bulletin*. 2017;65(8): 1997–2003. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1543-4>

34. Wang X., Feng X., Yang L., ... Lu W. Highly efficient and direct recovery of low-pressure hydrogen isotopes from tritium extraction gas by PdY alloy membrane permeator. *Fusion Engineering and Design*. 2024;202: 114348. <https://doi.org/10.1016/j.fuseng-des.2024.114348>

35. Иевлев В. М., Донцов А. И., Новиков В. И., ... Бурханов Г.С. Композитные мембраны на основе твердых растворов Pd–Cu и Pd–Pb. *Металлы*. 2018;5: 70–74. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36740359>

### Информация об авторах

*Морозова Наталья Борисовна*, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация); с. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4011-6510>  
mnb@chem.vsu.ru

*Донцов Алексей Игоревич*, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация); с. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3645-1626>  
dontalex@mail.ru

*Погорелова Дарья Александровна*, магистрант 2-го года кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0002-0488-5080>  
rogorelova.d@mail.ru

*Дубовицкая Татьяна Викторовна*, к. пед. н., с. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2201-705X>  
d.t.v.n.a@mail.ru

*Поступила в редакцию 15.03.2024; одобрена после рецензирования 17.06.2024; принята к публикации 15.07.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.*