

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3675>

**Наноразмерные пленки Pd-Pb как модификаторы поверхности мембран из Pd,Cu-сплавов, используемых для глубокой очистки водорода**

А. А. Скрынников<sup>1</sup>, А. И. Федосеева<sup>1</sup>, Н. Б. Морозова<sup>1✉</sup>, А. И. Донцов<sup>2,3</sup>,  
А. В. Введенский<sup>1</sup>, О. А. Козадеров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,  
Ленинский проспект, 49, Москва 119334, Российская Федерация

<sup>3</sup>Воронежский государственный технический университет,  
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

**Аннотация**

Цель статьи – выявление роли толщины слоя свинцово-палладиевого сплава, напыленного на медно-палладиевую мембрану, в процессах катодной инжекции и анодной экстракции атомарного водорода.

Объектами исследования служили медно-палладиевые пленочные электроды толщиной ~ 4 мкм, полученные методом магнетронного распыления мишени состава 56 ат. % Cu и 44 ат. % Pd. Исследования выполнены методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном водном растворе 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Расчет параметров водородопроницаемости проведен с привлечением метода математического моделирования для образцов конечной толщины.

Методами катодной инжекции и анодной экстракции атомарного водорода исследовано влияние модификации поверхности мембранной фольги твердого раствора системы Pd-Cu на диффузионные и кинетические параметры водородопроницаемости.

Установлено, что даже небольшая добавка Pd-Pb (пленка толщиной 2 нм) приводит к снижению концентрации атомарного водорода и коэффициента диффузии в фольге. По мере увеличения толщины покрытия наблюдается рост диффузионных параметров процессов инжекции и экстракции водорода, однако водородопроницаемость не достигает уровня немодифицированного сплава. Основной кинетический параметр – константа скорости экстракции водорода – изменяется нелинейно с увеличением толщины покрытия.

**Ключевые слова:** твердые растворы систем Pd-Cu и Pd-Pb, пленочные электроды, катодная инжекция и анодная экстракция атомарного водорода, водородопроницаемость

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта №19-19-00232.

**Для цитирования:** Скрынников А. А., Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Введенский А. В., Козадеров О. А. Наноразмерные пленки Pd-Pb как модификаторы поверхности мембран из Pd, Cu-сплавов, используемых для глубокой очистки водорода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 561–569. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3675>

**For citation:** Skrynnikov A. A., Fedoseeva A. I., Morozova N. B., Dontsov A. I., Vvedensky A. V., Kozaderov O. A. Pd-Pb nanoscale films as surface modifiers of PdCu alloy membranes used for hydrogen ultrapurification. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 561–569. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3675>

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

© Скрынников А. А., Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Введенский А. В., Козадеров О. А., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

В настоящее время возрастает спрос на водород высокой чистоты (~99.999 масс. %), который используется, в частности, в низкотемпературных топливных элементах с полимерным мембранным электролитом [1]. Наиболее перспективными материалами для очистки водорода являются металлические мембраны, изготовленные из палладия либо бинарных сплавов на его основе, которые отличаются более высокой селективностью по сравнению с полимерами [2]. Кроме того, палладиевые сплавы обладают достаточно редким сочетанием таких свойств, как прочность и пластичность, высокая удельная водородопроницаемость, низкая водородная дилатация, а также повышенная коррозионная стойкость в агрессивных газовых средах [3].

К недостаткам чистого палладия следует отнести, прежде всего, водородное охрупчивание, наличие фазового перехода  $\alpha$ -Pd-H  $\leftrightarrow$   $\beta$ -Pd-H и склонность к отравлению [4], для устранения которых его легируют другими металлами. Особый интерес представляют гомогенные сплавы системы Pd-Cu, поскольку их использование обеспечивает снижение стоимости мембранного материала за счет пониженного содержания Pd. Кроме того, обогащенная палладием ГЦК-фаза твердого раствора повышает устойчивость Pd-Cu-сплавов к отравлению поверхности  $H_2S$  [1].

Одним из наиболее приемлемых способов получения мембран для очистки водорода является магнетронное распыление мишени соответствующего состава [5–7]. В частности, механическая прочность упорядоченного твердого раствора Pd-Cu, полученного магнетронным распылением, заметно выше, чем у палладия, что и позволяет рекомендовать такой сплав к использованию, в виде тонкой фольги, при изготовлении мембран глубокой очистки водорода.

Немаловажно и то, что согласно данным различных исследований, каталитическая эффективность палладия в процессах электроокисления может быть значительно улучшена путем его легирования свинцом [8, 9].

Высокая прочность при сохранении пластичности — необходимое сочетание свойств для фольги мембранных элементов глубокой очистки водорода [5]. Образование твердого раствора Pd-Pb (5 ат. % Pb), полученного методом магнетронного распыления, происходит путем дискретного зарождения с дальнейшим ростом островков и их коалесценцией. При средней тол-

щине покрытия ~10 нм достигается лабиринтная морфология поверхности.

Сообщения об исследованиях, проводимых на Pd,Pb-сплавах в реакции выделения водорода, крайне ограничены. В основном они посвящены изучению каталитических свойств сплавов этой системы в реакциях электроокисления [10–12], органического синтеза [13], а также в квантово-химических исследованиях [14]. Повышение селективности катализаторов, используемых в промышленных процессах, имеет важное значение и с точки зрения улучшения технологии производства.

Цель данной работы — выявление роли толщины слоя свинцово-палладиевого сплава, нанесенного на медно-палладиевую мембрану, в процессах катодной инжекции и анодной экстракции атомарного водорода.

## 2. Экспериментальная часть

Исследования проведены на медно-палладиевых пленочных электродах толщиной ~ 4 мкм, полученных методом магнетронного распыления мишени состава 56 ат. % Cu и 44 ат. % Pd. На поверхность электродов методом магнетронного распыления мишени состава 95 ат. % Pd и 5 ат. % Pb нанесено покрытие, толщиной от 2 до 10 нм. Распыление проводили в среде Ar ( $10^{-1}$  Па), исходный вакуум —  $10^{-3}$  Па. Скорость роста составляла 4 нм/с. Мощность магнетрона в процессе роста фольги твердого раствора Pd-Cu составляла 750–790 Вт, покрытия из твердого раствора Pd-Pb — 630–650 Вт. Для оценки структуры покрытия твердого раствора Pd-Pb его одновременно наносили на поверхность фольги и на поверхность синтетической слюды. Структуру исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Carl Zeiss Libra 120, Германия\*).

Электрохимические измерения проведены в стеклянной трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата IPC-Compact методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном водном растворе 0.1 М  $H_2SO_4$  [15]. Потенциалы пересчитаны относительно стандартного водородного электрода.

Рабочий электрод изготовлен из спектрально чистого графита; на его поверхность с помощью токопроводящего графитового клея нанесены образцы пленок.

Для удаления следов поверхностных оксидов, образующихся на сплавах даже в деаэрирован-

\* Исследование выполнено на оборудовании ЦКП НО ВГУ

ном растворе, электрод перед получением вольтамперограмм выдерживали в течение 500 с при постоянном потенциале  $E_{\text{подг}} = 0.40$  В, при котором через электрод протекал слабый, на уровне  $-1 \div -5$  мкА, катодный ток. Значения  $E_{\text{подг}}$  выбиралось из условия  $E_{\text{подг}} < E(0)$ , а длительность предподготовки определялась выходом катодного тока на стационарное значение.

Получение потенциодинамических  $i, E(t)$ -кривых прямого и обратного хода вели при скорости сканирования потенциала  $dE/dt = 5$  мВ/с. Циклические вольтамперные кривые ограничивали потенциалами, отвечающими выделению водорода ( $E_c = -0.15$ ) и кислорода ( $E_a = 1.55$  В). Получение циклических вольтамперограмм на всех электродах начинали от потенциала  $E_{\text{подг}}$  в катодную область, до возникновения заметного катодного тока восстановления водорода. Затем меняли направление сканирования потенциала, возвращая его к значению  $E_{\text{подг}}$ .

Перед получением каждой двухступенчатой катодно-анодной  $i, t$ -кривой на рабочий электрод в течение 500 с подавали потенциал предполяризации  $E_{\text{подг}} = 0.40$  В. Катодную кривую спада тока получали при потенциале катодного наводороживания  $E_c = -0.15$  В, одинаковом для всех исследуемых образцов; продолжительность процесса наводороживания  $t_c$  составляла от 1 до 10 с. После этого на электрод подавали потенциал ионизации атомарного водорода  $E_H^a$ , который предварительно находили по анодному пику на циклической вольтамперограмме, соответствующей каждому образцу, для учета неоднородности поверхности образцов после ее модификации. Спад тока фиксировали до выхода его на постоянное значение, которое обычно происходило в

течение  $\sim 500$  с. После этого, не отключая ячейки и не вынимая из нее электрода, вновь подавали на него потенциал предполяризации  $E_{\text{подг}}$  и повторяли процедуру, последовательно увеличивая продолжительность процесса наводороживания.

Важно, что при времени наводороживания менее 10 с не происходит образования гидридов палладия, а концентрация водорода в сплаве (Pd/H), рассчитанная по экспериментальным данным за период наводороживания 10 с, не превышает 0.02 и остается на уровне  $\alpha$ -фазы твердого раствора Pd-H.

Следует отметить, что обработку результатов проводили только по данным для катодного спада тока, соответствующего  $t_c = 10$  с. Расчет параметров водородопроницаемости проведен с привлечением метода математического моделирования для образцов конечной толщины [17].

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ПЭМ изображения пленок сплава Pd-Pb толщиной 5 (а) и 10 нм (б).

Покрытие толщиной 5 нм представляет собой отдельные островковые фрагменты Pd-Pb, увеличение толщины покрытия до 10 нм приводит к слиянию наноразмерных островков и формированию лабиринтной морфологии.

Типичные циклические вольтамперограммы, полученные на тонком Pd,Cu-электроде без его модификации и с покрытием Pd-Pb различной толщины, представлены на рис. 2.

При потенциале  $E \approx 0.00$  В на анодной ветви кривой появляется пик ионизации атомарного водорода. На не модифицированном Pd,Cu-электроде пик ионизации расположен в области отрицательных токов. Однако появле-

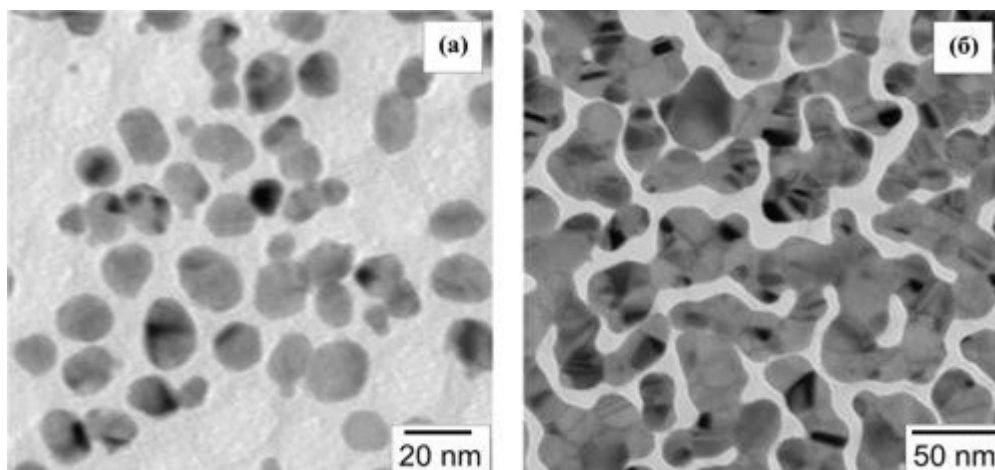
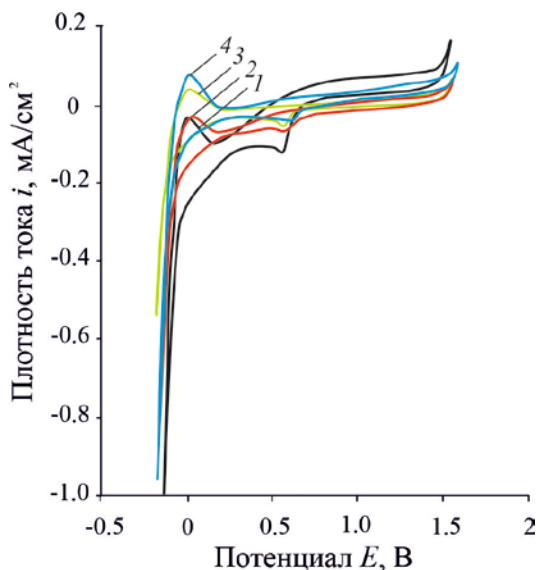


Рис. 1. ПЭМ изображения пленок сплава Pd-Pb (5 ат. % Pb) толщиной 5 нм (а) и 10 нм (б) [5]



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы для исходных образцов фольги твердого раствора системы Pd-Cu (1) и после нанесения покрытия Pd-Pb различной толщины  $L$ : 2 (2); 5 (3); 10 нм (4)

ние даже тонкого (~ 2 нм) покрытия твердого раствора Pd-Pb оказывает заметное влияние на ионизацию атомарного водорода, что выражается в некотором снижении и уширении анодного пика.

На немодифицированном образце фольги в интервале потенциалов 0.75–1.25 В наблюдается небольшой размытый пик, который может быть связан с окислением палладия по уравнению



или



Равновесный потенциал обеих реакций  $E_{\text{равн}} = 0.825 \text{ В}$  [16]. В исследуемом растворе (рН ~ 1.2) не происходит образование поверхностных оксидов как меди, так и свинца. Для других образцов такой пик не характерен, что можно связать с тем, что поверхность заблокирована островковыми наноразмерными фрагментами Pd-Pb. На катодной ветви кривой при потенциале ~ 0.60 В наблюдается четкий пик восстановления окисленного палладия.

Ступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы, полученные для всех исследуемых образцов, представлены на рис. 3. По мере увеличения периода наводороживания  $t_c$  наблюдается постепенный рост скорости ионизации водорода. Характер спада тока как на анодных, так и катодных хроноамперограммах для всех образцов остается неизменным, что свидетельствует

о сохранении механизма процессов инжекции и экстракции водорода. Отметим, что на всех исследуемых образцах основной анодный спад тока происходит в течение 20 секунд.

С увеличением толщины наноразмерного покрытия происходит рост скорости ионизации и инжекции атомарного водорода. Причем для образца с покрытием толщиной  $L = 10 \text{ нм}$  характерно наличие максимальной скорости процесса при  $t_c = 10 \text{ с}$ .

Таким образом, покрытие Pd-Pb толщиной даже 2 нм оказывает заметное влияние на кинетику процесса. Это выражается в росте скорости инжекции и экстракции атомарного водорода по мере увеличения толщины покрытия.

Как следует из данных моделирования процесса наводороживания пленочных образцов [17], катодный спад тока при потенциостатической поляризации электрода описывается уравнением:

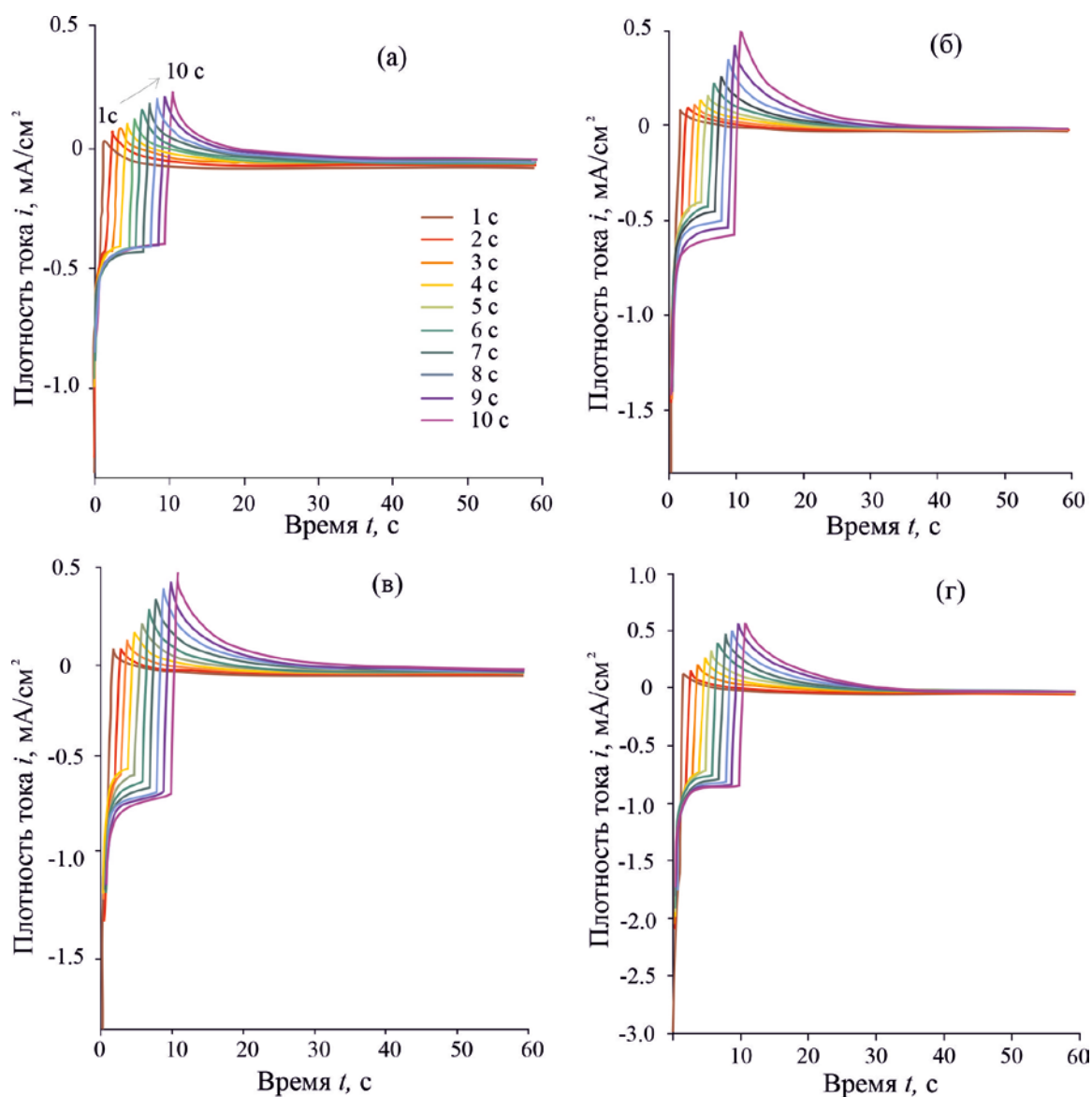
$$i_c(t; \eta_c) = i_c^\infty(\eta_c) + \frac{F\bar{k} [c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e]}{\left(1 + \frac{\bar{k}L}{2D}\right)} \cdot \exp\left[-\frac{\bar{k}t}{\left(1 + \frac{\bar{k}L}{2D}\right)L}\right]. \quad (1)$$

Здесь  $i_c^\infty$  – предельный катодный ток,  $D$  – коэффициент твердофазной диффузии атомарного водорода,  $L$  – толщина пленочного образца,  $\bar{k}$  – константа скорости экстракции атомарного водорода,  $\Delta c_{\text{H}} = [c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e]$  – изменение концентрации атомарного водорода  $\bar{H}$ , расположенного в подповерхностной части сплава,  $c_{\text{H}}^s$  – молярная концентрация  $\bar{H}$  в приповерхностном слое мембраны,  $c_{\text{H}}^e$  – равновесная концентрация атомарного водорода в металлическом образце.

После ряда преобразований уравнение (1) для случая  $\frac{\bar{k}L}{2D} \ll 1$ , когда значительно заторможен процесс внедрения атомарного водорода в пленку, имеет более простой вид

$$\ln[i_c(t; \eta_c) - i_c^\infty(\eta_c)] = \ln[F\bar{k}[c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e] - \frac{\bar{k}t}{L}]. \quad (2)$$

Данное уравнение соответствует достаточно малой, до 4 с, продолжительности спада тока, и отвечает режиму смешанной фазогранично-диффузионной кинетике. Для случая, когда  $\frac{\bar{k}L}{2D} \gg 1$ , а также при диффузионной кинетике процесса инжекции атомарного водорода, уравнение (2) преобразуется:



**Рис. 3.** Катодно-анодные хроноамперограммы для образцов фольги твердого раствора Pd-Cu: без покрытия (а), с покрытием Pd-Pb толщиной: 2 (б), 5 (в) и 10 нм (г)

$$\ln[i_c(t; \eta_c) - i_c^\infty(\eta_c)] = \ln\left[\frac{2FD}{L}[c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e]\right] - \frac{2Dt}{L^2}. \quad (3)$$

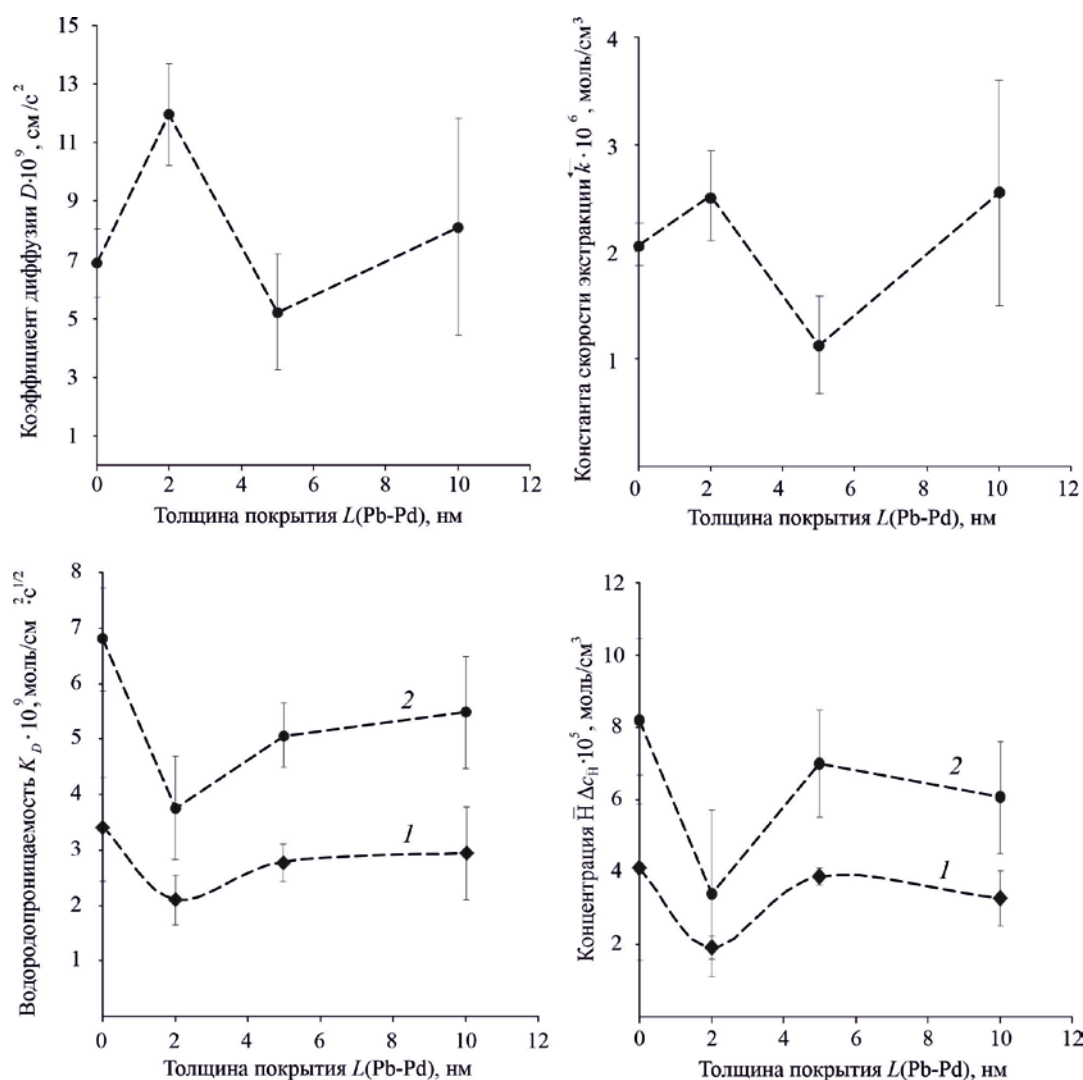
Согласно (2) и (3) возможно спрямление катодной хроноамперограммы в критериальных координатах  $\ln[i_c(t; \eta_c) - i_c^\infty(\eta_c)] - t$ . Из линеаризованных хроноамперограмм рассчитаны основные параметры водородопроницаемости модифицированных Pd-Cu образцов, которые представлены на рис. 4. Поскольку исследуемые образцы использовались в эксперименте однократно, рельеф поверхности фольги от опыта к опыту несколько различался, что отразилось в достаточно высоких значениях доверительных интервалов найденных параметров.

На рис. 4в представлены коэффициенты водородопроницаемости  $K_D$  для всех изученных образцов, рассчитанные по формуле:

$$K_D = D^{1/2} \Delta c_{\text{H}}. \quad (4)$$

Использование данного коэффициента удобно в тех случаях, когда невозможно отдельно найти коэффициенты диффузии, а также для сравнения значений водородопроницаемости, найденной другими методами.

Анализируя полученные данные, можно отметить неоднозначное влияние толщины покрытия на параметры водородопроницаемости. Уже при толщине покрытия ~2 нм происходит значительное увеличение коэффициента



**Рис. 4.** Зависимости диффузионных и кинетических характеристик процесса наводороживания от толщины покрытия сплавом Pd-Pb, полученные в условиях диффузионного (1) и смешанного (2) режимов поляризации

диффузии  $D$  по сравнению с немодифицированным сплавом. Дальнейший рост толщины наноразмерных покрытий  $L$  сопровождается снижением величины  $D$ . Однако увеличение сплошности покрытий при их толщине 10 нм демонстрирует небольшой рост коэффициента диффузии. Характер зависимости константы скорости экстракции  $k$  от  $L$  аналогичен зависимости коэффициента диффузии.

Противоположное влияние наблюдается на зависимости изменения концентрации атомарного водорода  $\Delta c_{\bar{H}}$  от толщины покрытия. Отметим, что данные значения рассчитаны с учетом реализации разных кинетических режимов процесса инъекции атомарного водорода. Логично предположить, что величины  $\Delta c_{\bar{H}}$ , соответствующие начальному моменту времени, достаточно малы, тогда как с увеличением времени ин-

жекции все большее количество  $\bar{H}$  может проникнуть в металлическую мембрану.

Значительный интерес представляет зависимость коэффициента водородопроницаемости от  $L$  (рис. 4в). Согласно (4), наибольший вклад в значение  $K_D$  вносит величина  $\Delta c_{\bar{H}}$ . Можно заключить, что независимо от реализуемого режима инъекции атомарного водорода в фольгу, модификация твердым раствором Pd-Pb поверхности фольги в целом снижает ее водородопроницаемость. В то же время с увеличением толщины покрытий водородопроницаемость растет, хотя и не достигает значения для немодифицированного образца. Предполагается, что покрытие Pd-Pb блокирует активные центры сорбции водорода на поверхности подложки Pd-Cu, не создавая при этом новых каталитически активных центров, если толщина покрытия составляет 2 нм.

Полный анодный спад тока, согласно [17], описывается уравнением

$$i_a(t) = i_a^\infty + \frac{2FD}{L} [c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e] \times \left( \exp\left(-\frac{\pi^2 D(t-t_c)}{4L^2}\right) - \exp\left(-\frac{\pi^2 D(2t-t_c)}{4L^2}\right) \right), \quad (5)$$

которое линейризуется при достаточно заметных значениях  $t$ , сопоставимых с  $t_c$ :

$$\ln\left(\frac{i_a(t) - i_a^\infty}{i_a(t_c) - i_a^\infty}\right) \approx -\frac{\pi^2 D(t-t_c)}{4L^2}, \quad (6)$$

что позволяет с помощью графической обработки рассчитать  $D$ . Далее с использованием полученного значения  $D$  проводится графическая линейризация уже полного уравнения (5), представленного в логарифмической форме:

$$\ln[i_a(t) - i_a^\infty] = \ln\left(\frac{2FD}{L} [c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e]\right) + \ln\left(\exp\left(-\frac{\pi^2 D(t-t_c)}{4L^2}\right) - \exp\left(-\frac{\pi^2 D(2t-t_c)}{4L^2}\right)\right). \quad (7)$$

Отметим, что уравнение (7) справедливо в рамках весьма общей модели смешанной твердофазно-диффузионной кинетики, которая реализуется при достаточно больших ( $> 20$  с) временах протекания процесса.

Анализ значений параметров, рассчитанных по анодным спадам тока (табл. 1) позволяет сделать вывод, что по мере роста толщины пленки наблюдается снижение как коэффициентов диффузии, так и концентрации атомарного водорода в сплаве.

Тем не менее, концентрация водорода для образца с покрытием толщиной 10 нм, как и коэффициент водородопроницаемости, оказываются выше по сравнению с другими образцами. Можно предположить, что увеличение площади поверхности подложки оказывает определенное влияние на водородопроницаемость. В частности, рассчитанные по анодным спадам тока параметры  $D$  оказались несколько ниже найденных

по катодным хроноамперограммам. Последнее можно объяснить эффектом дилатации кристаллической решетки сплавов Pd [18], а также необратимой сорбцией атомарного водорода объемом твердой фазы [19].

#### 4. Выводы

1. Модификация поверхности Pd,Cu-сплава (56 ат. % Cu – 44 ат. % Pd) наноразмерными островковыми пленками сплава системы Pd-Pb оказывает достаточно заметное влияние на параметры водородопроницаемости. В частности, с увеличением средней толщины Pd,Pb-пленки наблюдается рост не только скорости инжекции атомарного водорода, но и скорости его ионизации.

2. Даже небольшая добавка Pd-Pb (пленка толщиной 2 нм) приводит к снижению как концентрации атомарного водорода в сплаве Cu-Pd, так и коэффициента диффузии  $K_D$ .

3. По мере увеличения толщины Pd,Pb-пленки на поверхности подложки из сплава Pd-Cu наблюдается рост диффузионных параметров процессов инжекции и экстракции H, однако водородопроницаемость не достигает уровня немодифицированного сплава. Основной кинетический параметр – константа скорости экстракции водорода – изменяется нелинейно с увеличением толщины покрытия.

4. Более достоверные данные по кинетике процесса наводороживания могут быть получены при обработке катодных хроноамперограмм, не осложненных явлениями дилатации и необратимой сорбции водорода.

#### 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.

**Таблица 1.** Характеристики анодной экстракции водорода в пленочные образцы твердого раствора Pd-Cu, с разной толщиной ( $L$ ) модифицирующего слоя Pd-Pb

$L$ , нм	$D \times 10^9$ , см <sup>2</sup> /с	$\Delta c_{\text{H}} \times 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>	$K_D \times 10^9$ , моль/см <sup>2</sup> с <sup>1/2</sup>
0	4.83 ± 1.89	8.13 ± 3.79	5.65
2	3.90 ± 0.41	4.95 ± 1.25	3.10
5	2.31 ± 1.04	3.29 ± 2.26	1.58
10	0.85 ± 0.43	17.54 ± 10.59	5.11

**Список литературы**

1. Al-Mufachi N. A., Steinberger-Wilckens R. Influence of temperature and pressure on surface modified Pd-Cu alloy foils for hydrogen purification applications. *Thin Solid Films*. 2018;646: 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.11.032>
2. Akamatsu T., Kume Y., Komiyai K., Yukawa H., Morinaga M., Yamaguchi S. Electrochemical method for measuring hydrogen permeability through metals. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;393: 302–306. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.007>
3. Горбунов С. В., Канныкин С. В., Пенкина Т. Н., Рошан Н. П., Чистов Е. М., Бурханов Г. С. Сплавы палладия со свинцом для очистки и выделения водорода из водородсодержащих газовых смесей. *Металлы*. 2017;2017(1): 63–69. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28394805>
4. Endo N., Furukawa Y., Goshome K., Yaegashi S., Mashiko K., Tetsuhiko M. Characterization of mechanical strength and hydrogen permeability of a Pd-Cu alloy film prepared by one-step electroplating for hydrogen separation and membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(16): 8290–8297. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.089>
5. Горбунов С. В., Донцов А. И., Синецкая Д. А. Структура и ориентационные изменения в процессе роста пленок твердого раствора Pd-5%(ат.)-Pb. *Материаловедение*. 2019;5: 10–13. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37711788>
6. Иевлев В. М., Солнцев К. А., Донцов А. И., Максименко А. А., Канныкин С. В. Водородопроницаемость тонкой конденсированной фольги Pd-Cu: зависимость от температуры и фазового состава. *Журнал технической физики*. 2016;86(3): 149–151. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25669336>
7. Иевлев В. М., Максименко А. А., Канныкин С. В., Белоногов Е. К., Володина М. С., Рошан Н. П. Структура и механические свойства конденсированной фольги твердого раствора Pd-Cu. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(4): 521–529. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27474855>
8. Wang Y., Nguyen T. S., Liu X. W., Wang X. Novel palladium–lead (Pd–Pb/C) bimetallic catalysts for electrooxidation of ethanol in alkaline media. *Journal of Power Sources*. 2010;195(9): 2619–2622. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.072>
9. Diao Y. Y., Yan R. Y., Zhang S. J., Yang P., Li Z. X., Wang L., Dong H. F. Effects of Pb and Mg doping in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pd catalyst on direct oxidative esterification of aldehydes with alcohols to esters. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009;303: 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.12.023>
10. Anderson J. A., Richard J. M., Wells P. K. Pd catalysed hexyne hydrogenation modified by Bi and by Pb. *Journal of Catalysis*. 2009;261(2): 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.023>
11. Xingwen Y., Peter G. P. Novel Pd–Pb/C bimetallic catalysts for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2009;192(2): 279–284. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.036>
12. Faroppa M. L., Muscia J. J., Chiossoab M. E., Caggianoa C. G., Bideberripec H. P., Garacia Fierro J. L., Siri G. J., Casella M. L. Oxidation of glycerol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Pb-promoted Pd/Г-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*. 2016;37(11): 1982–1990. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62531-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62531-7)
13. Khawar A., Aslam Z., Zahir A., Akbar I., Abbas A. Synthesis of Femur extracted hydroxyapatite reinforced nanocomposite and its application for Pb (II) ions abatement from aqueous phase. *International Journal Biological Macromolecules*. 2019;122: 667–676. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.223>
14. Wei L., Yao X., Tian X., Cao M., Chen W., She Y., Zhang, S. DFT investigation of the effects of doped Pb atoms on Pd<sub>n</sub> clusters (13 ≤ n ≤ 116). *Computational and Theoretical Chemistry*. 2011;966(1-3): 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.03.041>
15. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Бредина И. П. Катодная инжекция, анодная экстракция и диффузия водорода в металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах. II. Экспериментальные данные. *Конденсированные и межфазные границы*. 2014;16(2): 178–188. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21785796>
16. Абиев Р. Ш. и др. *Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия*. СПб.: Мир и Семья; 2004. 837 с.
17. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Максименко А. А., Донцов А. И. Тонкослойная многоцикловая катодно-анодная хроноамперометрия процессов инжекции/экстракции атомарного водорода в металл с учетом стадии фазограничного обмена. *Электрохимия*. 2018;54(4): 395–407. <https://doi.org/10.7868/s0424857018040023>
18. Barlag H., Opara L., Züchner H. Hydrogen diffusion in palladium based f.c.c. alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002;330-332: 434–437. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01459-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01459-1)
19. Морозова Н. Б., Введенский А. В. Катодная инжекция, анодная экстракция и диффузия водорода в металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах. III. Учет необратимой сорбции водорода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1): 81–90. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25946624>



**Информация об авторах**

*Скрынников Александр Александрович*, студент 5 курса, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alexskrynnikov@yandex.ru

*Федосеева Анастасия Игоревна*, аспирантка 3 года кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: Kanamepsp@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6041-7460>.

*Морозова Наталья Борисовна*, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: mnb@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-40116510>.

*Донцов Алексей Игоревич*, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Воронежский государственный

технический университет, Воронеж, Российская Федерация; с. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3645-1626>.

*Введенский Александр Викторович*, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>.

*Козадеров Олег Александрович*, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

*Поступила в редакцию 07.06.2021; одобрена после рецензирования 15.06.2021; принята к публикации 15.09.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.*