

# INTERACTION OF ATOMIC AND MOLECULAR HYDROGEN WITH PALLADIUM MEMBRANE

**Zheludkevich M.L.\***, Gusakov A.G., Voropaev A.G., Vecher A.A., Yasakov K.A.

Chemical Department of Belarus State University,

Leningradskaya str. 14, Minsk, 220050 Belarus

## Introduction

Hydrogen may present in atomic form in some technological environments. The phenomenon of “superpermeation” of atomic hydrogen through metallic membranes has observed previously. At that, permeation of atomic hydrogen is much greater than permeation of molecular hydrogen. This phenomenon has observed on various metallic membranes (Fe, Ni, Nb, V) [1]. Presents in the same way interest a “pumping” of molecular hydrogen through metallic membranes under higher pressure than pressure of atomic oxygen acting on membrane. Pumping coefficient (quotient of molecular hydrogen pressure in closed volume to pressure of atomic hydrogen) may be more than  $10^3$ - $10^7$  in case of palladium membrane [2]. Similar phenomena was observed and on iron membranes. Thermodynamic interpretation of “pumping” phenomenon was presented in work [3].

## Results and discussion

Investigations of pumping and superpermeation of atomic hydrogen through palladium membrane were performed by using the high-vacuum system. Atomic hydrogen was generated by dissociation in microwave discharge (2450 MHz, 60W.). Dissociation degree of hydrogen 10% has achieved. The closed cell with palladium membrane was positioned in vacuum chamber. This cell was connected with pressure detector through capillary. The membrane employed in the present study is a Pd foil (0.1 mm, 99.9 at.% in purity), which was welded on the top of a cell. The membrane was cleaned in acetone before being installed in the vacuum chamber. Investigations of atomic and molecular hydrogen permeation through palladium membrane in temperature range 293-523 K were performed in present work. Experiments were carried out in fluxes of molecular hydrogen  $10^{18}$  molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> and atomic hydrogen  $10^{17}$  atoms·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>. The comparative analysis of permeability of hydrogen has showed that permeability of atomic hydrogen through palladium membrane is much greater than permeability of molecular hydrogen under similar conditions. This effect may be due to the fact that

the chemical potential of atomic hydrogen is much greater than chemical potential of molecular hydrogen. Values of atomic and molecular hydrogen fluxes through palladium membrane presented in table.

T, K	Hydrogen flux through membrane, Pa·sm <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup>			Calculated hydrogen pressure in cell, Pa
	atomic hydrogen, 2 Па	molecular hydrogen, 15 Па	molecular hydrogen, 10000 Па	
348	25	0,34	5,23	62000
373	30,83	0,49	6,3	48000
393	20,83	0,63	9,2	13800
423	7,08	0,89	17,7	830
473	2,28	1,43	—	110

When treating the palladium membrane with beams of atomic hydrogen, “pumping” of molecular hydrogen in experimental cell occurs. Herewith, molecular hydrogen is accumulated in cell under higher pressure than pressure of atomic hydrogen. Hydrogen “pumping” is probably conditioned by the increase of the chemical potential of hydrogen as a result of their dissociation. Penetration of hydrogen in the cell lasts until concentrations of soluble hydrogen don't become alike on both sides a membrane. Maximum pressure of molecular hydrogen in cell possible to calculate, if known experimental values of atomic hydrogen flows through membrane.

$$p_1^* = \left( \frac{J_{at} \cdot \Delta x}{S \cdot 7.29 \cdot 10^{-2}} e^{\frac{3800}{RT}} \right)^2,$$

$p_1^*$  – maximal pressure of molecular hydrogen in cell,  $\Delta x$  – thickness of membrane,  $S$  – surface area.

Reduction of hydrogen maximum pressure as a result of increasing cell temperature is caused by increasing a recombination coefficient of hydrogen atoms on membrane face. Number of experiments at different temperatures was conducted for the acknowledgement of “pumping” phenomena. Hydrogen pressure has achieved 120 Pa at T=473 K составило, at T=423 K — p=400 Pa. This values satisfactorily coincided with calculated pressures. Long “pumping”

\* E-mail: zheludkevich@bsu.by

experiment was conducted at temperature 363 K. Results of this experiment presented on figure 1.

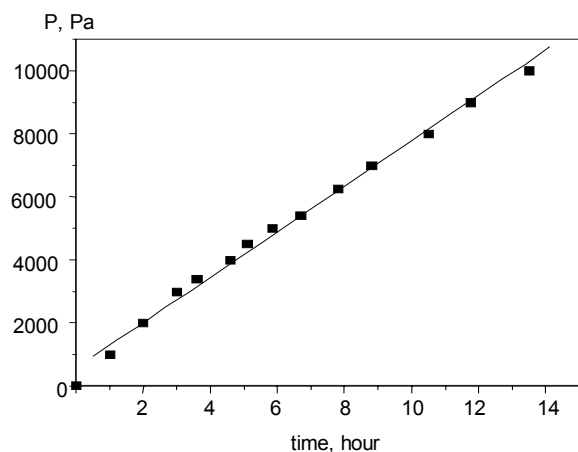


Figure. 1. Hydrogen pressure change in experimental cell at 363 K.

Changing of hydrogen pressure in cell have linear kinetic dependence and achieve 10100 Pa.

## Conclusions

Stated above results was confirm hypothesis, that “superpermeation” and “pumping” have same nature and is described by diffusion model. Pressure of molecular hydrogen in cell possible to calculate, if known experimental values of atomic hydrogen flows through membrane.

Coincidence of experimental and calculated hydrogen pressure values is evidence of presented model consistency

## References

1. A.I. Livshits, M. E. Notkin, A. A. Samartsev // Journal of Nuclear Materials, –1990,– v.170, – pp. 79-94.
2. A.I. Livshits // Vacuum, – 1979, – v.29, N3, – pp.103-112.
3. A.A. Vecher. Diagnostics of Unequilibrium Dissociated Gas // Mater. Science Forum-1991,-v.76.-p.195-204.pressure, high-efficiency water-hydrogen electrolysis. Int J Hydrogen Energy 1998;23(12), pp.1113-1120.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМАРНОГО И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА С ПАЛЛАДИЕВОЙ МЕМБРАНОЙ

Желудкевич М.Л.\*, Гусаков А.Г., Воропаев А.Г., Вечер А.А., Ясаков К.А.

Химический факультет Белорусского государственного университета,  
ул. Ленинградская 14, Минск, 220050 Беларусь

## Введение

В некоторых технологических средах водород присутствует в атомарном состоянии. Поэтому представляют интерес явления, наблюдаемые в системе атомарный водород-металл. При исследовании проницаемости атомарного водорода через металлические мембраны ранее было обнаружено явление «сверхпроницаемости», суть которого заключается в том, что проницаемость атомарного водорода на несколько порядков превышает проницаемость молекулярного. Это явление было обнаружено на различных металлических мембранах (Fe, Ni, Nb, V) [1]. Представляет так же интерес явление «накачки» водорода через металлические мембраны, при котором в результате воздействия потока атомарного водорода с обратной стороны мембраны в замкнутом объеме накапливается молекулярный водород при более высоком давлении, чем давление атомарного водорода. В случае палладиевой мембраны коэффициент накачки (отношение давления молекулярного водорода в замкнутом объеме к давлению атомарного водорода) может достигать  $10^3$ - $10^7$  [2]. Аналогичное явление было обнаружено и на железных мембранах. Термодинамическая трактовка явления «накачки» дана в работе [3].

## Результаты и обсуждение

Исследования эффекта накачки и проницаемости водорода через палладиевую мембрану проводилось нами с использованием проточной вакуумной системы. Для диссоциации водорода использовался микроволновой разряд частотой 2450 MHz и мощностью 60W. Степень диссоциации водорода достигала 10%. В вакуумной камере размещалась ячейка, передняя стенка которой представляет собой палладиевую мембрану. Ячейка соединялась капилляром с датчиком давления. В качестве мембраны использовалась палладиевая фольга чистотой 99,9% и толщиной 0,1 мм. Предварительно поверхность мембраны была обезжирена и не подвергалась какой-либо другой механической или термической обработке.

В настоящей работе изучена проницаемость водорода через палладиевую мембрану при воздействии на нее потоков атомарного водорода плотностью порядка  $10^{17}$  атомов·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> и молекулярного плотностью порядка  $10^{18}$  атомов·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> в температурном интервале 293-523 К.

Проведенный сравнительный анализ проницаемости водорода показал, что при аналогичных условиях проницаемость при воздействии на палладиевую мембрану атомарного водорода значительно превышает проницаемость в случае молекулярного водорода. Это явление называется «сверхпроницаемостью» атомарного водорода и обусловлено тем, что атомарный водород имеет гораздо более высокий химический потенциал, чем молекулярный при тех же условиях, а движущей силой процесса проницаемости является разность химических потенциалов водорода по разные стороны мембраны. Величины потоков водорода при различных температурах через палладиевую мембрану при воздействии на нее атомарного и молекулярного водорода представлены в таблице.

Т, К	Поток водорода через мембрану, Па·см <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup>			Расчетное давление H <sub>2</sub> в ячейке, Па
	атом. водород, 2 Па	молек. водород, 15 Па	молек. водород, 10000 Па	
348	25	0,34	5,23	62000
373	30,83	0,49	6,3	48000
393	20,83	0,63	9,2	13800
423	7,08	0,89	17,7	830
473	2,28	1,43	—	110

При воздействии потока атомарного водорода на палладиевую мембрану наблюдается также и явление «накачки», т.е. атомарный водород проникает через палладиевую мембрану, десорбируется в виде молекул и создает в замкнутом объеме давление более высокое, чем давление атомарного водорода на лицевой части мембраны. Явление «накачки» связано с гораздо более высоким химическим потенциалом атомарного водорода по сравнению с молекулярным. Более высокий

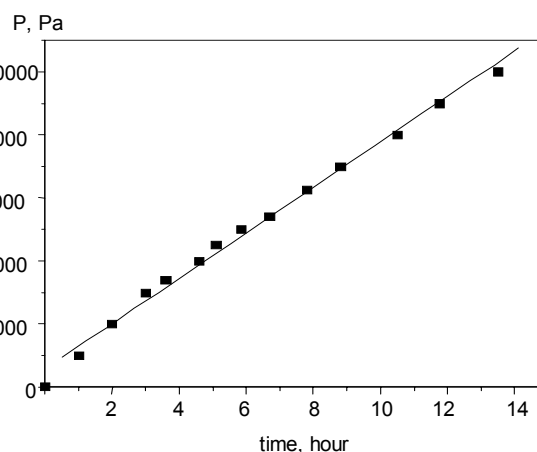
\* E-mail: zheludkevich@bsu.by

химический потенциал атомарного водорода обуславливает большую концентрацию растворенного газа в приповерхностном слое на лицевой стороне мембраны и поток водорода через мембрану будет иметь место до тех пор пока не произойдет выравнивание концентраций растворенного водорода на лицевой и тыльной сторонах мембраны. Потоки водорода через мембрану при воздействии на нее атомарного водорода были установлены экспериментально. Исходя из представленного ниже уравнения были определены давления молекулярного водорода при которых будут наблюдаться такие же потоки водорода через мембрану:

$$p_1^* = \left( \frac{J_{at} \cdot \Delta x}{S \cdot 7.29 \cdot 10^{-2} e^{\frac{3800}{RT}}} \right)^2.$$

Равенство потоков в случае атомарного и молекулярного водорода свидетельствует о равенстве концентраций растворенного газа в приповерхностном слое мембраны. Поэтому, выравнивание концентраций растворенного водорода на лицевой и тыльной сторонах мембраны будет происходить при таком давлении молекулярного водорода, при котором поток его через мембрану равен потоку атомарного водорода. Следовательно, такая величина давления является максимально достижимой в результате накопления в замкнутом объеме молекулярного водорода при действии на палладиевую мембрану потока атомарного водорода. Уменьшение максимального давления молекулярного водорода с повышением температуры связано с увеличением коэффициента рекомбинации атомарного водорода на лицевой поверхности мембраны.

Для подтверждения эффекта «накачки» был проведен ряд опытов при различных температурах. При  $T=473$  К максимальное давление составило 120 Па (0,9 мм. рт. ст.), при  $T=423$  К —  $p=400$  Па (~3 мм. рт. ст.), что достаточно хорошо согласуется с рассчитанными значениями. При температуре 363 К был проведен длительный эксперимент по накоплению молекулярного водорода. Из результатов данного опыта, представленных на рисунке, следует, что давление в ячейке в ходе эксперимента изменялось линейно с течением времени и достигло величины 10100 Па (~75 мм. рт. ст.). Продолжение данного эксперимента не осуществлялось в связи с повреждением мембраны.



## Выводы

Таким образом, вышеизложенные результаты свидетельствуют о том, что при воздействии атомарного водорода на палладиевую мембрану наблюдаются эффекты «сверхпроницаемости» и «накачки». Из вышесказанного следует, что при воздействии на палладиевую мембрану потока атомарного водорода плотностью  $3 \cdot 10^{18}$  атомов·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> проницаемость не может быть описана моделью предложенной в работах [1, 2], а подчиняется диффузионной модели с учетом увеличения химического потенциала водорода в результате диссоциации. Проведенные исследования по «накачке» водорода через палладиевую мембрану показали, что данное явление имеет общую природу с явлением «сверхпроницаемости» и коэффициенты «накачки» могут быть определены, если известны величины потоков водорода через палладиевую мембрану при воздействии на нее потока атомарного водорода. Полученное удовлетворительное совпадение рассчитанных с помощью предложенной нами эмпирической зависимости и найденных экспериментальным путем коэффициентов накачки свидетельствует о состоятельности представленной модели.

## Литература

1. A.I. Livshits, M. E. Notkin, A. A. Samartsev // Journal of Nuclear Materials, -1990,- v.170, - pp. 79-94.
2. A.I. Livshits // Vacuum, - 1979, - v.29, N3, - pp.103-112.
3. A.A. Vecher. Diagnostics of Unequilibrium Dissociated Gas // Mater. Science Forum-1991,- v.76.-p.195-204.pressure, high-efficiency water-hydrogen electrolysis. Int J Hydrogen Energy 1998;23(12), pp.1113-1120.