Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВО «КубГУ)

На правах рукописи

Пушанкина Полина Дмитриевна

СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕМБРАННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ Pd-Ag

Специальность 1.4.15 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор	10
1.1 Промышленные методы получения водорода	10
1.1.1 Электролиз воды	10
1.1.2 Газификация угля	15
1.1.3 Паровой риформинг	20
1.1.3.1 Традиционные реакторы	22
1.1.3.2 Мембранные реакторы	23
1.2 Металлические мембраны для очистки водорода	28
1.2.1 Цельнометаллические мембраны	30
1.2.2 Композитные мембраны	35
1.3 Механизм переноса водорода через палладийсодержащие мембраны	37
1.4 Наноструктурированные материалы в водородной энергетике	39
1.5 Влияние морфологии наночастиц на каталитические	
характеристики	46
Выводы к главе 1	52
Глава 2. Методы получения и исследования свойств	
наноструктурированных мембранных материалов	53
2.1 Получение палладийсодержащих мембранных материалов	53
2.2 Синтез наноструктурированных покрытий	54
2.3 Исследование морфологии поверхности	55
2.4 Исследование электрокаталитических характеристик	
наноструктурированных мембранных материалов	57
2.5 Исследование газотранспортных характеристик	
наноструктурированных мембранных материалов	59
Глава 3. Результаты и их обсуждение	61
3.1 Получение и газотранспортные характеристики тонких	
палладийсодержащих пленок	61
3.1.1 Получение и характеристики тонких палладийсодержащих	
пленок	61
3.1.2 Зависимость лимитирующей стадии транспорта водорода от	
толщины мембран	62
3.2 Синтез, морфология и транспортные свойства	
наноструктурированных покрытий	64
3.2.1 Шарообразные наночастицы	65
3.2.2 Шиповидные наночастицы	70

3.2.3 Пирамилальные наночастипы						
3.2.4 Игловилные наночастипы						
3.2.5 Звезлообразные наночастипы						
3.3 Адгезия наноструктурированных покрытий	91					
3.4 Исследование электрокаталитических характеристик						
наноструктурированных модификаторов	91					
3.4.1 Исследование активной площади поверхности						
3.4.2 Циклическая вольтамперометрия	93					
3.4.3 Хроноамперометрическое исследование	97					
3.5 Исследование газотранспортных характеристик						
наноструктурированных Pd-Ag мембран	98					
3.5.1 Определение лимитирующей стадии переноса водорода через						
наноструктурированные Pd-Ag мембраны	100					
3.5.2 Зависимость плотности потока водорода через						
наноструктурированные Pd-Ag мембраны от температуры	102					
3.5.3 Селективность наноструктурированных Pd-Ag мембран	105					
3.5.4 Зависимость потока водорода через наноструктурированные						
мембраны разной толщины от температуры в процессе парового						
риформинга метанола	106					
Выводы к главе 3	109					
Основные результаты работы и выводы	111					
Список использованных источников						

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Научный интерес к созданию и исследованию наноразмерных материалов на основе наночастиц благородных металлов обусловлен широким спектром их применения в различных областях практического науки И техники. Функциональные наноматериалы на основе палладия весьма востребованы в качестве катализаторов процессов выделения и очистки водорода. В промышленных масштабах большая часть водорода (более 80%) производится путем конверсии углеводородов в реакторах парового риформинга [1]. Мембранные реакторы являются перспективной заменой традиционным, поскольку позволяют производить одностадийное извлечение продукта с высокой селективностью. Основная трудность масштабного производства мембранных реакторов в решающей степени зависит от изготовления мембран с высокими потоками водорода и высокой селективностью. Однако, проблема создания недорогих высокоэффективных водородопроницаемых мембран в настоящее время далеко не решена. Причиной этого является низкая производительность палладиевых сплавов в области температур до 200 °С и сложность изготовления тонких, но в то же время механически прочных мембран на их основе. В таком температурном диапазоне наблюдаются низкие и нестабильные потоки, а мембраны быстро приходят в негодность из-за высокой склонности к охрупчиванию, обусловленной переходами между α – β фазами палладия.

Низкая производительность палладийсодержащих мембран В низкотемпературных режимах работы обычно вызвана инактивной или загрязненной поверхностью, значительно затрудняет установление что равновесия между молекулярным водородом в газовой фазе и атомарным абсорбированным в фазе палладия [2]. Эффективным решением является увеличение удельной площади поверхности газопроницаемых мембран путем нанесения модифицирующего слоя на основе наночастиц. Такой слой,

нанесенный на входную и выходную стороны металлической газодиффузионной способен диссоциативной мембраны, ускорять стадии адсорбции И рекомбинативной десорбции водорода на поверхности. Это становится особенно когда поверхностные стадии важным, транспорта водорода являются лимитирующими в общем постадийном переносе. На практике чаще всего используется классическая палладиевая чернь, представляющая из себя обычные сферические нано- и микрочастицы палладия. В таких условиях ускорение транспортных процессов на поверхности происходит в основном за счет увеличения развитости покрытия. Кроме того, создание на поверхности мембраны наноструктурированного слоя палладия с наночастицами особой геометрии, содержащие грани с увеличенным количеством активных центров сулит значительное ускорение процессов адсорбции/десорбции на поверхности. Это, в конечном итоге, приведет к значительному совершенствованию процесса диффузионной очистки, понижению рабочих температур и дальнейшему значительному повышению эффективности мембранных фильтров водорода и устройств на их основе.

В связи с этим целью работы являлось исследование электрокаталитических и газотранспортных свойств наноструктурированных Pd-Ag пленок в процессах переноса водорода в условиях низких (25-200°C) температур.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

1. Исследование оптимальных параметров синтеза тонких 10-100 мкм Pd-Ag пленок, отвечающих требованиям высокой прочности, устойчивости к дилатации и водородному охрупчиванию для использования в качестве субстрата-основы водородопроницаемого мембранного материала.

2. Разработка методики синтеза высокодисперсных Pd-содержащих наноструктурированных покрытий, способствующих ускорению стадий диссоциативной адсорбции и рекомбинативной десорбции транспорта водорода

через Pd-Ag мембраны в условиях критически низких температур 25-200 °С для данного процесса.

3. Исследование морфологии и электрокаталитических свойств разработанных высокодисперсных Pd-содержащих наноструктурированных материалов.

4. Исследование закономерностей изменения лимитирующей стадии транспорта водорода через Pd-25% Аg мембраны в зависимости от их толщины в пределах от 10 до 100 мкм.

5. Исследование газодиффузионных свойств разработанных наноструктурированных мембранных материалов на основе сплава Pd-25% Ag в процессах транспорта водорода в критически низких для данного процесса температур (25-200 °C).

Научная Разработана новизна. новая методика синтеза наноструктурированного модифицирующего покрытия для палладийсодержащих водородопроницаемых мембранных материалов, обладающего высокой каталитической активностью, стабильностью и адгезией. Экспериментально установлено, что такое покрытие способно снизить влияние поверхностных стадий на процесс переноса водорода через мембраны на основе палладия в условиях низких температур (25-200°С).

Впервые установлены закономерности влияния морфологии наноструктурированных покрытий на интенсификацию процесса переноса водорода через мембраны на основе палладия и их селективность. Показано, что нанесение модифицирующего покрытия на основе наночастиц пентагональной симметрии значительно увеличивает активность поверхности мембранных материалов по отношению к сорбции водорода.

Достигнуты высокие значения плотности проникающего потока водорода через полученные наноструктурированные мембранные материалы (до 41 ммоль с⁻¹ м⁻²) при критически низких для данного процесса температурах (25-200°С). Значения плотности потока водорода для наноструктурированных мембранных

материалов на порядок превышают значения плотности потока для мембран без покрытия благодаря значительному ускорению поверхностных процессов.

Практическая и теоретическая значимость работы. Практическая значимость работы заключается в получении высокопроизводительных мембранных материалов, способных эффективно работать в широком диапазоне температур. Такие наноструктурированные мембраны могут стать основой для создания установок низкотемпературной глубокой очистки водорода и улучшения работы мембранных реакторов паровой конверсии спиртов. Использование разработанных мембран в реакторах паровой конверсии спиртов способно обеспечить повышенную энергоэффективность, конверсию и чистоту водорода.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении фундаментальных представлений о механизмах переноса водорода мембранами на основе палладия при критически низких для данного процесса температурах (25-200°C).

Положения, выносимые на защиту.

1. Нанесение модифицирующего наноструктурированного слоя снижает влияние поверхностных стадий на процесс переноса водорода через разработанные мембраны на основе палладия, приводя к его ускорению.

2. На примере реакции щелочного окисления метанола показано, что модифицированные электродные материалы на основе палладия обладают высокой каталитической активностью – до 141 мА см⁻².

3. Наноструктурированные мембранные материалы на основе палладия обладают высокой водородопроницаемостью до 3,9 × 10⁻⁹ моль с⁻¹ м⁻¹ Па^{0,5} уже при температурах 25-200 °C и избыточном давлении 0,1-0,3 МПа.

4. Закономерность влияния морфологии частиц в составе наноструктурированного слоя на повышенную активность разработанных мембранных материалов на основе сплавов Pd-Ag.

Личный вклад автора. Соискатель принимал участие в формулировке цели работы и выводов. Автором были проведены все эксперименты по получению и модификации поверхности мембран. Соискатель принимал непосредственное участие в разработке и проведении экспериментов, создании установок для исследования транспортных характеристик мембран. Соискатель принимал участие в подготовке всех публикаций, представлял результаты работ на международных и российских конференциях.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса широко апробированных и общепринятых экспериментальных и теоретических методов, использованием современного сертифицированного оборудования и программного обеспечения, а также согласованностью отдельных результатов с литературными данными.

Апробация работы. Основные результаты исследования представлены на международных и всероссийских конференциях: Международной конференции по химическим реакторам «ХимРеактор» (г. Тюмень 2023), International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (г. Эйндховен, Нидерланды 2019), International Electronic Conference on Processes: Processes System Innovation (Италия 2022), Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» ІМТ (г. Минск, Белоруссия 2024), Международной научно-технической конференции «Импортозамещение, научно-техническая и экономическая безопасность» (г. г. Минск, Белоруссия 2022), Международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (г. Сочи 2019, 2021, 2023, 2024), International Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «Saint Petersburg OPEN» 2019, 2021), Международной научно-технической (г. Санкт-Петербург конференции «Энергетические системы (ICES)» (г. Белгород 2019, 2023, 2024), Всероссийской научной конференции с международным участием «Мембраны» (Тульская область 2022; г. Сочи 2019), Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН» (г. Воронеж 2021),

Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль 2020), Междисциплинарной научной конференции с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва 2020), Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (п. Эльбрус 2024), Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Нальчик 2020), Международной конференции «ФизикА.СПб» (г. Санкт-Петербург 2020), Международной научной конференции «Наука будущего» (г. Сочи 2019), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва 2019, 2020, 2021, 2023), Молодежной научной конференции «Водородная энергетика сегодня» (г. Екатеринбург 2023, 2024).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 65 научных трудах: 18 статей в рецензируемых российских и международных научных изданиях, рекомендованных ВАК PΦ И индексируемых В наукометрических базах данных Scopus и Web of Science, 4 патента $P\Phi$, 1 программа ЭBМ, 42 тезисов докладов В материалах российских И международных научных конференций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МПИ-24.1/8.

Глава 1. Аналитический обзор

1.1 Промышленные методы получения водорода

1.1.1 Электролиз воды

Электролиз воды считается многообещающим способом производства безуглеродного «зеленого» водорода при использовании электроэнергии из возобновляемых источников [3-7]. Основная реакция получения водорода таким методом выглядит следующим образом:

$$H_2 O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

Электрохимический потенциал процесса расщепления воды на водород и кислород при комнатной температуре составляет 1,23 В [8]. Однако, требуемое эффективного экспериментально напряжение ячейки для расщепления воды составляет порядка 1,48 В. Для протекания процессов выделения водорода и кислорода требуется дополнительная энергия, которая перенапряжение, выражается через необходимое для преодоления энергетических барьеров и инициирования электрохимических реакций на поверхности электрода [9]. Именно высокое перенапряжение реакций выделения водорода и кислорода является одной из основных проблем, ограничивающих применение электролиза воды [10-12]. Существует несколько основных методов электролиза воды [9, 13]:

щелочной электролиз достаточно зрелая технология электрохимического расщепления воды. Первоначально В щелочных электролизерах использовались дешевые пористые мембраны из асбеста, пропитанные щелочным раствором [14]. В последние годы электролиз воды с (AEM) анионообменной мембраной является активно развивающейся

технологией производства зеленого водорода путем электрохимического расщепления воды с помощью анионообменной мембраны и электричества, включающей полуэлементные реакции выделения водорода (HER) и кислорода (OER) (рисунок 1). Позволяет получать водород достаточно высокой чистоты 99,9-99,9999% при эффективности в 57-59%.



AEM – анионообменная мембрана, AGDL – анодный газодиффузионный слой, CGDL – катодный газодиффузионный слой

Рисунок 1 – Схематическое изображение электролизера с анионообменной мембраной [15]

электролиз протонообменной мембраной (PEM) воды с зарекомендовавшая себя технология электрохимического расщепления воды на водород и кислород с помощью протонообменной мембраны и современных анодных и катодных электродных материалов, представляющих из себя электрокатализаторы на основе благородных металлов (рисунок 2). Позволяет 99.9-99.9999% достаточно высокой чистоты получать водород при эффективности в 50-83%. Протонообменные мембраны также являются наиболее перспективным материалом для использования в качестве электролита топливных элементах благодаря высокой термической и химической В стабильности и хорошим механическим свойствам [16-20].



MEA – совокупность мембранных электродов, PTL – пористые транспортные слои, BPP – биполярные пластины

Рисунок 2 – Схематическое изображение электролизера с протонообменной мембраной [21]

- электролиз с твердооксидным электролитом (SOEC) – развивающаяся технология, работающая при более высоких температурах (700-850°С) с потреблением воды в виде пара и генерирующая зеленый водород и кислород (рисунок 3). Позволяет получать водород чистотой 99,9% при эффективности в 89% (лабораторные испытания).



Рисунок 3 – Схематическое изображение твердооксидной электролизной ячейки [22]

- микробный электролиз – потенциально привлекательная зеленая технология, которая использует электрохимически активные бактерии для преобразования органического вещества в водород или в широкий спектр химических веществ (метан, ацетат, перекись водорода, этанол и муравьиная кислота). Эффективность производства водорода зависит от того, какие органические вещества используются: молочная и уксусная кислоты достигают эффективности 82%, в то время как значения для необработанной целлюлозы или глюкозы близки к 63-64% [23]. Позволяет получать водород чистотой >98% [24].



Рисунок 4 – Схематическое изображение микробной электролитической ячейки [23]

Однако, несмотря на перспективность производства «зеленого» водорода возобновляемой энергетики в условиях глобальной декарбонизации, ДЛЯ ключевым макроэкономическим препятствием на пути к его более широкому внедрению является высокая прогнозируемая приведенная стоимость [25]. Недавние исследования были посвящены гибридным электролизерам, уделяя особое внимание ИХ экономической жизнеспособности, соотношению мощностей и скорости отклика. В работах L. Jianlin et al. [26] оптимальная конфигурация для гибридных электролизерных систем была определена с помощью аналитического иерархического процесса с соотношением мощностей щелочных и протонообменных мембранных электролизеров 2:1. Моделирование подтвердило, что эта смесь может смягчить влияние температуры и давления на производительность электролизера. В работе R. Wentao et al. [27] было предложено запускать электролизеры РЕМ до щелочных, используя их разное время запуска для повышения экономической эффективности и скорости реагирования путем остановки РЕМ, когда щелочные электролизеры полностью готовы к работе. В работе M. Agredano-Torres et al. [28] была предложена стратегия управления для компенсации медленной динамики щелочных с

помощью РЕМ, обеспечивающая быстрый отклик даже во время внезапных или экстремальных событий и снижающая затраты. Между тем, в работе Sheng et al. [29] была представлена модель оптимизации для систем щелочных и РЕМ, колебания возобновляемой энергии учитывающая для улучшения экономических выгод, без учета влияния колебаний температуры и давления. В работе L. Jianlin и др. [30] обсуждается технология распределения электроэнергии для гибридных электролизерных систем, повышающая производительность производства водорода, но игнорирующая ограничения запуска и выключения гибридной системы. Тем не менее пока основными технологиями производства водорода с преобладающей долей рынка остаются паровой риформинг углеводородов и газификация угля [31].

1.1.2 Газификация угля

Несмотря на обширные исследования в области альтернативных источников энергии, ископаемое топливо продолжает занимать по большей части господствующие позиции в качестве основного источника энергии [32]. получения Так, самым дешевым процессом водорода можно считать газификацию угля, но в то же время и самым «грязным» по количеству выбросов и чистоте водорода. Метод представляет из себя процесс превращения угольного сырья в синтез-газ при высокой температуре с помощью других газов (кислорода, водяного пара). На начальном этапе происходит нагрев сырьевой смеси посредством окислительных и экзотермических реакций. За ним следует стадия пиролиза, на которой сырье проходит через высокотемпературную зону и превращается в легкие углеводороды. Эта реакция является эндотермической и приводит к образованию смолы и угля. Последний этап включает восстановление CO₂ и H₂O до CO, H₂ и CH₄, которые являются основными продуктами газификации. В продукте реакции на выходе превалирует СО и водород:

 $C + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + CO_2$

Синтез-газ может быть дополнительно обработан водяным паром: реакция конверсии позволяет увеличить количество получаемого водорода на выходе.

Согласно типам используемых традиционных газификаторов принято выделять две основные категории [33]:

Газификаторы с неподвижным слоем – представляют из себя вертикальные реакторы, где сырье подается сверху и движется вниз по вертикальному валу. Данный вид газификаторов подразделяется на два основных типа:

- газификаторы с восходящим потоком – сырье движется сверху вниз, в то время как газ/воздух поднимаются вверх в противоточном потоке (рисунок 5а). Этот тип газификатора более эффективен для однородного по размеру сырья с размером частиц менее 5 мм [34]. Было доказано, что этот тип процесса газификации дает высокие выходы смолы из-за охлаждающего эффекта сырья на реакционный газ [35]. Таким образом, он подходит для производства безмасляного угля. Однако у этой технологии есть некоторые недостатки, такие как низкая температура выходящего газа, ограниченная скорость подачи и определенный размер частиц сырья [35].



(a) газификатор с нисходящим потоком, (b) газификатор с восходящим потоком

Рисунок 5 – Схематическое изображение газификатора с неподвижным слоем [36]

- газификаторы с нисходящим потоком – сырье и реакционный газ движутся в прямоточном потоке [34, 35] (рисунок 5b). Этот тип газификатора также эффективен для однородного по размеру сырья с размером частиц менее 5 мм [34]. Эта технология газификации имеет высокую степень конверсии углерода и производит более чистый газ с низким выходом смолы. Это связано реакционный газ, проходят с тем, что как так И сырье через высокотемпературные зоны в нижней части реактора, где происходит термический крекинг крупных молекул смолы [35]. Этот тип газификатора также имеет низкую скорость подачи и ограничен определенным диапазоном размеров частиц [34].

Газификаторы с псевдоожиженным слоем – наиболее зрелая технология газификации, где сырье подается только при достижении заданной температуры газификатора (рисунок 6). Реакционный газ вводят через слой инертных твердых частиц (например, диоксид кремния, известь). Сырье подается в реакционную камеру через дно и тут же смешивается с материалом слоя, мгновенно нагреваясь до заданной температуры. Следовательно, сырье быстро подвергается пиролизу, что приводит к высокому выходу газа [37]. При достижении состояния псевдоожижения частицы отрываются и отделяются друг от друга, достигая взвешенного состояния, что способствует столкновению частиц, обуславливая высокие скорости массо- и теплообмена и в реакторе достигается равномерная температура [37]. Данный вид газификаторов подразделяется на два основных типа: реакторы с барботажным псевдоожиженным слоем и реакторы с циркулирующим псевдоожиженным слоем.



Рисунок 6 – Схематическое изображение газификатора с псевдоожиженным слоем [38]

Относительно новой технологией среди методов газификации угля является плазменная газификация с использованием плазменной горелки [39]. В ходе процесса сырье в системе разлагается [40]. Из-за очень высокой температуры (1200-1700°С) потенциально может быть достигнута более высокая эффективность преобразования. Продукты, выделяющиеся в ходе процесса, в основном представляют собой синтетический газ и шлак [41]. Процесс плазменной газификации может быть на 50 % эффективнее процесса сжигания, на 43 % эффективнее процесса пиролиза, и на 19 % эффективнее других процессов газификации [42].

В настоящее время одним из самых чистых методов эксплуатации угольных ресурсов является подземная газификация угля (рисунок 7). Основной процесс включает в себя закачку окислителей, таких как кислород или воздух, в подземный угольный пласт через нагнетательную скважину, а затем извлечение синтез-газа из эксплуатационной скважины на другом конце пласта. Контролируя скорость закачки газа, можно управлять ситуацией горения в угольном пласте, что приводит к газификации угля на месте залегания

посредством ряда химических реакций, включая горение, пиролиз и сухую перегонку [43]. L. Feng et al. [44] сосредоточились на влиянии условий инжектируемой жидкости и обнаружили, что инжекция вихревого потока более благоприятна для генерации водорода по сравнению с инжекцией прямого потока. К. Stańczyk et al. [45, 46] продемонстрировали, что как лигнит, так и каменный уголь могут производить богатый водородом синтез-газ при различных условиях кислорода и пара. К. Kapusta et al. [47] обнаружили, что высокое содержание воды в лигните может устранить необходимость в искусственном водоснабжении, способствуя производству водорода путем подземной газификации угля. Z. Yin et al. [48] провели экспериментальное моделирование на различных типах угля и пришли к выводу, что основным источником водорода при пиролизе является дегидрирование и конденсация жирных боковых цепей, а количество производимого водорода уменьшается с увеличением ранга угля из-за большего количества и типов функциональных групп в низкосортных углях. Тогда как при газификации из-за постепенного увеличения массы угля и содержания углерода с увеличением степени метаморфизма больше реагентов могут участвовать в реакции конверсии водагаз, в результате чего больше воды восстанавливается до водорода.



Рисунок 7 – Схематическое изображение процесса подземной газификации угля [49]

Однако получаемый путем газификации водород требует дополнительной очистки. Короткоцикловая адсорбция (КЦА) известна как периодический процесс, в котором несколько емкостей используются для продувки полученного синтез-газа и получения постоянного продукта газа – высокочистого водорода. В процессе выделения водорода примеси в синтез-газе адсорбируются при более высоком парциальном давлении, а затем десорбируются при более низком парциальном давлении [50]. Процесс разделения происходит при контакте с сорбентом/растворителем в сосуде высокого давления. Газ с наибольшей силой притяжения задерживается, а остальные проходят через систему.

1.1.3 Паровой риформинг

Самым распространенным, эффективным и наиболее дешевым методом получения водорода является паровой риформинг углеводородов [51-54]. В присутствии пара водород химически извлекается из углеводородов, таких как метан, нафта, сжиженный нефтяной газ, спирты (метанол, этанол) [55]. В промышленных масштабах порядка 95% синтез-газа производится путем парового риформинга метана [56]. По сравнению с методом получения водорода путем электролиза, на единицу потребляемой энергии путем конверсии метана образуется гораздо большее количество водорода [57], а реакция выглядит следующим образом:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$$
.

Данная реакция требует достаточно высоких температур порядка 700-900 °С. Основным недостатком данного метода является выделение СО, который оказывает отравляющее действие на жизнедеятельность человека. Использование такого продукта в топливных элементах категорически невозможно, поскольку оксид углерода является каталитическим ядом [58]. В целях снижения концентрации СО и повышения выхода H₂ требуется стадия конверсии водяного газа [59]:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$
.

Получение приемлемых скоростей реакции требует использования катализаторов для ускорения процесса. Катализатор должен быть стабильным в экстремальных условиях процесса (например, при высокой температуре) и для нежелательных побочных реакций, связанных с отложением углерода. Отложение углерода является одной из важнейших проблем в реакторах парового риформинга, поскольку зависит температуры, ОТ давления, катализатора и соотношения S/C [60]. В качестве активных металлов в катализаторах парового риформинга метана используются Ni или благородные металлы в ряду активности Ru > Rh > Ir > Pt [61]. Никель является широко используемым переходным металлом из-за его низкой стоимости, хорошей производительности и легкой доступности. Однако, недостатком катализаторов на основе Ni является то, что он менее активен, чем благородные металлы, и более склонен к спеканию и образованию кокса. Весьма эффективно использование биметаллических катализаторов, в которых синергетическим эффектом обеспечивается повышенная активность, селективность И долговечность, по сравнению с монометаллическими катализаторами, а также ограничивается образование углерода, окисление и спекание [62-64].

Конверсия биоспиртов может рассматриваться как один из перспективных методов получения водорода [65-68]. Метанол и этанол имеют ряд преимуществ в качестве предшественников для получения водорода, поскольку их паровая конверсия происходит в сравнительно низкотемпературном диапазоне (200-300 °C) и с высокой селективностью к образованию водорода [59, 69]:

$$CH_3OH + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 3H_2 ,$$

$$C_2H_5OH + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 6H_2 .$$

Использование биоспиртов в качестве сырья является гораздо более экологичным, можно сказать возобновляемым методом получения водорода и характеризуется достаточно низким выходом CO₂. Сниженные температуры

реакции, по сравнению с риформингом метана, позволяют обеспечивать высокий выход водорода при низкой концентрации СО, что открывает путь к его безопасному использованию в топливных элементах [59].

1.1.3.1 Традиционные реакторы

Производство водорода путем парового риформинга является доминирующим методом среди всех прочих, осуществляемого в крупных многотрубчатых реакторах с неподвижным слоем, где углеводороды и водяной пар реагируют над катализатором с образованием синтез-газа (H₂ + CO₂) [70, 71]. В маломасштабных применениях наряду с паровой конверсией обычно рассматриваются две другие основные альтернативы: реакции частичного окисления со значительно меньшей эффективностью, чем паровая конверсия, и автотермический риформинг, где частичное окисление (экзотермическая реакция) и паровая конверсия (эндотермическая реакция) осуществляются в одном реакторе.



HTS – высокотемпературная конверсия, LTS – низкотемпературная конверсия

Рисунок 8 – Традиционная схема установки реактора парового риформинга, включающая высоко- и низкотемпературные реакторы конверсии и КЦА [72]

Основные недостатки традиционных реакторов парового риформинга, частичного окисления и автотермических традиционных реакторов заключаются в том, что все эти реакции ограничены равновесием и (даже в случае полной конверсии топлива) производят богатую водородом газовую смесь, содержащую оксиды углерода и другие побочные продукты [1]. Следовательно, для получения чистого водорода эти химические процессы осуществляются в ряде реакционных установок (как правило, в высокотемпературном риформере, высоко- и низкотемпературных реакторах конверсии), за которыми следуют разделительные установки (в основном адсорбция при переменном давлении (КЦА)). Традиционная схема установки представлена на рисунке 8. Большое количество различных этапов процесса снижает эффективность системы и делает масштабирование неэкономичным. При использовании этого процесса достигаются высокие выходы водорода, но для получения водорода желаемой высокой чистоты требуются дорогостоящие высокотемпературные теплообменники сложная интеграция энергии различными И между технологическими установками.

1.1.3.2 Мембранные реакторы

Многообещающим и перспективным кандидатом на замену традиционным В процессах производства, разделения и очистки системам водорода рассматриваются мембранные технологии [73-76]. Схема установки мембранного реактора представлена на рисунке 9. Применение мембранных реакторов для реакций дегидрирования было впервые предложено научному сообществу профессором В.М. Грязновым в конце 60-х годов [77]. Удаление водорода через толстую мембрану приводило к смещению равновесия реакции в сторону необходимого продукта. Специфические термодинамические ограничения, ограничивающие традиционные реакторы парового риформинга, можно обойти, используя инновационные интегрированные системы, такие как так называемые мембранные реакторы. Мембранный реактор представляет

собой техническую систему, в которой реакция и разделение осуществляются в одном и том же устройстве [78]. По сравнению с традиционной конфигурацией, в которой реактор объединен с последующей разделительной установкой, использование мембранных реакторов может принести различные потенциальные преимущества, такие как снижение капитальных затрат (уменьшения размера технологической установки), повышение выхода и селективности (эффект сдвига равновесия) и снижения затрат на сепарацию на последующих этапах (интегрированная сепарация).



Рисунок 9 – Схема мембранного реактора для парового риформинга метана и спирта [79]

В научной литературе предлагаются различные типы мембранных реакторов для производства водорода:

- мембранные реакторы с насадочным слоем. Конфигурация данного реактора является первой и наиболее изученной конфигурацией для производства водорода в мембранных реакторах. Это связано с тем, что первые исследования мембранных реакторов были сосредоточены на влиянии проникновения водорода через мембраны на реакционную систему. В мембранном реакторе с насадочным слоем катализатор заключен в неподвижной конфигурации слоя и находится в контакте с селективной мембраной. Наиболее используемая конфигурация реактора с насадочным слоем – трубчатая. В такой

конфигурации катализатор может быть упакован либо в трубку мембраны (рисунок 10а), либо в оболочку (рисунок 10b), в то время как проникающий поток собирается на другой стороне мембраны (в случае водородоселективных мембран) или один реагент подается на другую сторону мембраны [80]. Однако, такие реакторы обладают рядом недостатков, среди которых большая площадь водородопроницаемой мембраны, сложность поддержания равномерного давления и температуры в всей камере реактора.



Трубчатая (a) и оболочная (b) конфигурации мембранного реактора

Рисунок 10 – Схематическое изображение расположения катализатора в мембранном реакторе с насадочным слоем [1]

- мембранные реакторы с псевдоожиженным слоем. Такой реактор представляет из себя множество водородоселективных мембран, погруженных в катализатор, и работает в барботажном или турбулентном режиме (рисунок 11).



Рисунок 11 – Мембранный реактор с псевдоожиженным слоем [81]

Использование реакторов с псевдоожиженным слоем снижает ограничения массопереноса, а также позволяет эксплуатировать реактор практически в изотермическом состоянии (за счет движения катализатора). Это было продемонстрировано, например, S.A.R.K. Deshmukh et al. [82, 83], которые провели окислительное дегидрирование метанола в лабораторных мембранных реакторах с псевдоожиженным слоем. Авторы обнаружили практически изотермические условия даже для очень высоких концентраций исходного метанола.

- мембранные микроструктурированные реакторы. Такая конфигурация реактора вызывает высокий интерес благодаря улучшенному массо- и теплопереносу, устранению концентрационной поляризации, высокой степени интенсификации процесса за счет интеграции различных этапов процесса в малогабаритном устройстве (рисунок 12). Mejdell et al. [84] сравнивая производительность одной и той же мембраны в различных конфигурациях, показали, что в трубчатом реакторе степень концентрационной поляризации является ограничивающим шагом для проникновения водорода, в то время как

при использовании той же мембраны в микроканальном реакторе эффект концентрационной поляризации можно полностью игнорировать. Несмотря на высокий интерес к микрореакторам, применение мембранных микрореакторов все еще ограничено.



Рисунок 12 – Схематическое изображение мембранного микроканального реактора [85]

В связи с трендом на глобальную декарбонизацию набирают популярность мембранные реакторы интегрированные с системами улавливания СО. В своем экспериментальном исследовании Н.С. Wu et al. [86] изучали мембранный реактор с улавливанием CO_2 для производства водорода из метана путем парового риформинга. Это исследование показало, что удаление CO_2 из реактора in situ положительно влияет на скорость конверсии водяного пара и увеличивает выход водорода. В частности, выход водорода и восстановление CO_2 при 900 °C и 1 атм составили 90 % и 84 % соответственно. С.Н. Kim et al. [87] экспериментально изучили производство водорода из метана с помощью мембранного реактора, включающего композитную мембрану на основе Pd, для извлечения водорода высокого качества в пермеате и анализа того, подходит ли газ ретентата для использования в системах улавливания CO_2 . Это исследование показало, что чистота водорода в потоке пермеата составила ~ 98%, тогда как

составы CO_2 и CH_4 в потоке ретентата составили ~ 68% и 22% соответственно. При этом конверсия метана и извлечение водорода при 500 °C составили 79,5% и 98,7% соответственно.

Однако, успех мембранных реакторов для производства водорода в решающей степени зависит от достижений в методах производства тонких мембран с высокими потоками водорода и высокой селективностью по проницаемости водорода.

1.2 Металлические мембраны для очистки водорода

Мембраны, используемые для процессов извлечения и очистки водорода, должны соответствовать выбранному методу, вследствие чего во внимание должны быть приняты температура реакции, давление, реагенты и возможные взаимодействия между мембраной и катализатором [88, 89]. Существует широкий спектр мембран, свойства, преимущества и недостатки которых описаны в литературе [90-93]. По типу материалов мембраны для разделения водорода можно разделить на следующие категории: полимерные мембраны, пористые мембраны, плотные металлические мембраны и протонпроводящие мембраны. Сравнение различных типов мембран для разделения водорода представлено в таблице 1. Наиболее важными параметрами при сравнении мембраны могут применяться. Для получения потоков водорода высокой степени чистоты в зоне пермеата плотные металлические мембраны (в основном сплавы палладия) и плотные керамические мембраны в настоящее время являются наиболее подходящими материалами.

Таблица 1. Сравнение характеристик различных типов мембран для выделения водорода.

Тип мембраны	Полимерная	Плотная керамика с протонной проводимостью	Пористая керамика	Пористый углерод	Цельнометаллическая
Материал	полимеры (полиимид, ацетат целлюлозы, полисульфон)	перовскиты	оксид алюминия, диоксид церкония, диоксид титана, цеолиты, кремнезем, металлоорганические каркасы	углерод	палладий и его сплавы, металлы V группы
Температура, °С	<100	600-900	200-600	500-900	200-700
Селективность	5-500	>1000	10-5000	10-10000	>1000
Поток водорода, 10 ⁻³ моль/м с ²	0,1-1	60-80	60-300	10-200	60-1000
Механизм переноса	растворение- диффузия	растворение- диффузия	молекулярное сито	поверхностная диффузия, молекулярное сито	растворение-диффузия
Проблемы со стабильностью	набухание, спресовывание, механическая сила	стабильность в CO ₂	стабильность в Н ₂ О	охрупчивание, окисление	охрупчивание
Проблемы с отравлением	HCl, SO _x , CO	H_2S	_	сильное адсорбирование паров, органических веществ	H ₂ S, HCl, CO

1.2.1 Цельнометаллические мембраны

Плотные металлические мембраны являются наиболее эффективными и [94-98]. распространенными получения И очистки водорода лля Цельнометаллические мембраны зачастую имеют толщину порядка 10-100 мкм, их получают физическими методами сплава и холодного проката. Основой таких мембран являются металлы, проницаемые для водорода (рисунок 13). В качестве основы металлических водородоселективных мембран могут выступать тугоплавкие металлы V группы, включая ванадий, ниобий и тантал [99]. металлы V группы имеют ОЦК решетку, Поскольку они являются сверхпроницаемыми по водороду, т.е. обладают высокой растворимостью водорода и быстрой диффузией [100]. Эти металлы намного дешевле и имеют большую устойчивость к высоким температурам, по сравнению с палладием. Тем не менее, изготовление мембран только из этих металлов (в виде чистых компонентов) является весьма затруднительным. Высокая растворимость способствует насыщению кристаллической решетки металла атомами водорода и создает недопустимо высокую концентрацию растворённого водорода, что впоследствии приводит к механическому разрушению мембраны [101, 102]. Другая проблема, на данный момент не решенная в полной мере, заключается в образовании поверхностных слоёв, которые блокируют оксидных поверхностные процессы, тем самым препятствуя проникновению водорода через мембрану. Эту проблему можно устранить путем нанесения тонкой пленки палладия или его сплавов на поверхность мембраны, образуя матричные мембраны металл-металл [100, 103, 104]. Однако, нанесение подобного слоя не позволяет в рабочих условиях достичь максимальной проницаемости, которую могут обеспечить структурные особенности металлов V группы за счет своей высокой скорости транскристаллического переноса.



Рисунок 13 – Температурная зависимость водородопроницаемости для ряда металлов [105]

Рабочие характеристики мембраны можно оценить по ее селективности, толщине, термической стабильности и скорости проникновения. Наиболее популярными из них являются мембраны на основе палладия, способные работать при повышенных температурах и давлениях и обладающие самой высокой скоростью проницаемости и селективностью до 99,999% [106-108]. Такая чистота водорода особенно необходима для использования топливных [109, 110]. Однако, существуют серьёзные ограничения элементов ДЛЯ применения мембран. При контакте водорода с палладием образуется гидрид палладия, а водород растворяется в палладии в атомарном состоянии. Мембрана из чистого палладия демонстрирует фазовый переход между α- и β-фазой из-за изменений температуры и давления водорода (рисунок 14). Так при рабочей температуре ниже 200 °С и давлении ниже 2 МПа водород растворяется в Pd с образованием гидрида палладия α-фазы [111]. По мере увеличения концентрации водорода в палладии β-фаза отделяется от α-фазы, вызывая резкое увеличение отношения H/Pd и быстрое расширение кристаллической решетки. И наоборот, когда давление водорода падает, α-фаза выпадает из β-фазы, вызывая падение отношения H/Pd и сжатие решетки. Повторяющийся переход между α-фазой и βфазой известен как водородное охрупчивание [112], которое вызывает трещины в мембране и ухудшает эффективность разделения.



а) диаграмма Р–СТ, b) α- фаза, c) α -фаза и β- фаза, d) β -фаза, e) сверхкритическая область

Рисунок 14 – Различные фазы гидрида палладия [113]

Ещё одним серьёзным ограничением работы мембран на основе чистого палладия является поверхностное отравление загрязняющими веществами, особенно соединениями серы [114]. Хорошо известно, что H_2S ингибирует поток водорода (вероятно, это обусловлено блокировкой центров диссоциации), а также образует пленку Pd_4S с низкой проницаемостью на поверхности Pd [115, 116]. В присутствии СО водородопроницаемость также снижается в основном при низких температурах или более высоких концентрациях СО. Ковалентное взаимодействие СО с поверхностью мембраны на основе палладия, а также сильные электростатические короткодействующие взаимодействия влияют на путь диссоциации водорода, тем самым ингибируя проникновения водорода

[117]. И последнее, но не менее важное: палладий является разновидностью драгоценного металла, и мембраны палладия часто имеют ограниченный срок службы 2-3 года. Различные авторы показали, что концепция мембранного реактора на основе Pd может быть использована для проведения и интенсификации различных реакций дегидрирования, таких как риформинг метана и различных спиртов. В частности, мембранные реакторы с насадочным слоем использовались для производства водорода посредством риформинга метана [118, 119], риформинга спиртов [120, 121], автотермического риформинга [122], частичного окисления метана [123] и т.д. Результаты этих исследований интересны тем, что показывают, что действительно мембраны Pd не отравляются различными спиртами и продуктами реакций, такими как CO₂ или высшие углеводороды. Единственное отравление может быть вызвано присутствием H₂S, как указано выше, или CO (если используется низкая температура – 300 °C).

Преодолеть указанные недостатки возможно путем легирования палладия другими металлами, такими как Ag, Cu, Au, Ru, Pt, Ni [124-127]. Подобные сплавы способны значительно повысить механическую прочность И устойчивость к отравлению СО и серой мембран на их основе [128, 129]. Влияние содержания компонентов в сплаве, толщины мембраны, условий испытаний и потенциальных загрязняющих веществ на характеристики мембран на основе изучалось сплава палладия широко И интенсивно посредством исследований. Так, подробная экспериментальных теория функционала плотности и методы Монте-Карло использовались для прогнозирования водородопроницаемости и устойчивости к отравлению мембран на основе различных сплавов, что дало рекомендации по проектированию мембран [130-132]. A. Suzuki et al. в своей работе [133] провели анализ обратной температурной зависимости водородопроницаемости через мембраны из чистого Pd и его сплавов. Было установлено, что добавление Ag в Pd увеличивало растворимость водорода при высокой температуре и подавляло фазовый переход $\alpha \rightarrow \alpha'$, что обеспечивало умеренное увеличение фактора РСТ при более высокой температуре и приводило к непрерывному пику водородопроницаемости при

более высокой пиковой температуре. Q. Zhou et al. [134] исследовали селективность и проницаемость мембран по водороду на основе бинарного Pd-Au и тройного Pd-Au-Ag сплавов. Согласно полученным результатам, при введении Ag, по сравнению с мембраной из сплава Pd–Au, достигается как улучшение селективности, так и существенное увеличение водородопроницаемости до $2,09 \times 10^{-1}$ моль с⁻¹ м⁻² Па⁻¹ при 300 К. S. Pati et al. в своей работе [135] исследовали проницаемость мембрана из сплава Pd-Cu имеет стабильные характеристики в присутствии C₃H₆, по сравнению с металлической мембраной Рd, и демонстрирует высокую конверсию и улучшенное извлечение водорода.

Также не следует забывать о влиянии условий метода получения мембран на их характеристики и свойства. Обычно мембраны на основе палладия и его сплавов изготавливаются с применением метода холодной прокатки [136]. Использование такого метода предполагает риски сорбции смазочных материалов, азота, оксидов углерода, микрокапель жидкости из воздуха и пыли, которые могут загрязнить поверхность мембраны. Попадание примесей блокирует активные центры и тем самым может существенно повлиять на снижение водородопроницаемости мембраны. Эти примеси зачастую трудно удалить с помощью обычных методов очистки, таких как промывка ацетоном или спиртами, из-за высокой сорбционной активности драгоценных металлов по отношению к определенным молекулам, включая молекулы с множественными связями или серными группами [65]. В некоторых случаях растворители также могут сильно адсорбироваться на поверхности мембраны. Для решения указанной проблемы используется термической обработка для очистки поверхности мембраны И оптимизации ee фазового состава перед использованием [127, 137]. Ещё одним инновационным и высокоэффективным методом удаления примесей является активация поверхности путем фотонной или ультразвуковой обработки [138-140].

1.2.2 Композитные мембраны

Перспективной тенденцией улучшения газопроницаемости и снижения стоимости материала Pd является разработка композитных мембран [141]. Композитная мембрана состоит из тонкого металлического слоя – пленки Pd или его сплавов, нанесенной на пористую полимерную или неорганическую подложку (рисунок 15). Самыми распространенными носителями-подложками на сегодняшний день являются α-оксид алюминия [142, 143], пористая нержавеющая сталь [144, 145], пористое стекло Vycor [146, 147]. Доступны различные технологии нанесения на подложку плотного металлического слоя, такие как химическое осаждение [148, 149], гальваническое покрытие [150, 151], химическое осаждение из паровой фазы металлов и органических соединений [152], распылительный пиролиз [153] и магнетронное распыление [154]. Среди перечисленных методов нанесения покрытий магнетронное напыление имеет ряд преимуществ, таких как получение ультратонких пленок с минимальным содержанием примесей, большая гибкость при синтезе сплавов, простота управления параметрами процесса И возможность создания наноструктурированных пленок [155]. Однако приходится преодолевать некоторые серьезные препятствия, в том числе шероховатость поверхности, явления отслаивания металла, зависящие от условий подготовки носителя, водородное охрупчивание и низкую селективность по водороду. Так, С. Badie et al. [156] разработали мембрану, состоящую из тонких пленок нанокомпозита TiO_xN_y-Pd, полученных методом атомно-слоевого осаждения на асимметричных пористых носителях из оксида алюминия. Точный контроль толщины и химического состава слоя TiO_xN_y-Pd позволил достичь многообещающей селективности водорода (H₂/N₂ \approx 35 и H₂/He \approx 7) с проницаемостями H₂ \approx 228 единиц проницаемости газа при 390 °С. При этой температуре кристаллиты TiO_xN_y начинают формироваться в изначально почти аморфном слое и обеспечивают селективный транспорт атомов водорода, образующихся во время адсорбции-диссоциации водорода на Pd-наночастицах. М. Omidifar et al. [157] была Pd-Ag-Ni мембрана изготовлена композитная с применением

инновационного подхода, который использовал процесс органо-неорганической активации В методе последовательного химического осаждения на α-Al₂O₃. Эта мембрана продемонстрировала модифицированном носителе проницаемость водорода 4,57 × 10⁻⁷ моль м⁻² с⁻¹ Па⁻¹ и бесконечную селективность H₂/N₂ при 500 °C и разнице давлений 100 кПа. Проницаемость H₂ мембраны на порядок выше, чем сообщалось в литературе. С. Zhao et al. в своей работе [158] синтезировали слой MoO₂/TS-1 для обеспечения устойчивости к сере селективного слоя PdCu. Согласно результатам испытаний на стабильность, слой цеолита MoO₂/TS-1, очевидно, продлевает стабильность мембраны на основе Pd. После 50-часового испытания на стабильность с 100 ppm H₂S не было обнаружено никаких очевидных структурных изменений и образования сульфида металла в объеме PdCu, что указало на достаточно хорошую защиту сплава PdCu.



Рисунок 15 – Схематическое изображение процесса переноса водорода через композитную Pd-мембрану [159]

Следует отметить, что селективность палладийсодержащих композитных мембран в отношении водорода обычно поддается измерению, в отличие от плотных металлических гомогенных мембран. Это связано с тем, что тонкий поддерживаемый металлический слой Pd и его сплавов трудно сделать строго
плотным и однородным, что приводит к проникновению небольшого количества молекул других газов через мембраны [160]. Тем не менее, селективность композитных мембран по водороду остается на достаточно высоком уровне.

1.3 Механизм переноса водорода через палладийсодержащие мембраны

Палладий и палладиевые сплавы способны селективно отделять водород изза высокой растворимости и диффузионной способности этого газа в их решетке. Транспорт водорода через плотные металлические мембраны осуществляется по сорбционно-диффузионному механизму (рисунок 16). Проникновение из области газа с высоким парциальным давлением в область низкого парциального давления происходит в несколько стадий:

1. Диффузия молекулярного водорода к поверхности;

2. Диссоциативная адсорбция водорода на границе раздела газ-металл;

3. Сорбция атомарного водорода в объем металла;

4. Диффузия атомарного водорода через объемную металлическую мембрану;

5. Рекомбинация атомарного водорода с образованием молекул водорода на границе раздела металл-газ;

6. Десорбция молекулярного водорода;

7. Диффузия молекулярного водорода от поверхности.



Рисунок 16 – Схематическое изображение проникновения водорода через плотные мембраны на основе Pd посредством механизма растворениядиффузии [161]

Механизм транспорта водорода через палладиевые мембраны обусловлен взаимодействием атомов водорода и металлического палладия. Молекулярный водород диссоциирует и хемосорбируется на одной стороне поверхности мембраны и растворяется в палладиевой матрице. Затем атомарный водород диффундирует на другую сторону поверхности мембраны. Движущей силой проникновения становится разница квадратного корня из парциального давления водорода по обе стороны мембраны. Экспериментальные данные показывают, что только водород может проникать через плотную пленку мембран на основе палладия, тогда как никакие другие молекулы газа не могут проходить через нее.

Водородопроницаемость палладийсодержащих мембран определяется кинетикой одной из двух ограничивающих стадий – диффузии или поверхностных процессов в зависимости от условий работы. Скорость лимитирующей стадии зависит от совокупности факторов, среди которых можно выделить температуру процесса, давление на входной стороне, толщину металлической мембраны, состояние поверхности. Согласно многочисленным исследованиям [162-166], при более высоких температурах для относительно

толстых мембран с гладкой поверхностью процесс переноса водорода может ограничиваться диффузией в объеме мембраны и описываться классическим законом Сивертса-Фика [167]:

$$\mathsf{J} = \frac{\mathsf{P}}{\delta}(p_1^n - p_2^n),$$

где J – проникающий поток водорода через мембрану, P – водородопроницаемость, δ – толщина мембраны, p_1 и p_2 – парциальное давление водорода в зонах ретентата и пермеата соответственно, n – показатель степени, зависящий от лимитирующей стадии транспорта водорода ($0.5 \le n \le 1$).

В работах [168-171] сообщается, что в условиях более низких температур (t ≤ 200 °C) и малых толщин мембраны лимитирующей стадией транспорта водорода являются поверхностные процессы. Например, уменьшение толщины мембраны ведет к нивелированию влияния объема в то время, как состояние поверхности становится определяющим скорость переноса водорода. Постепенное снижение толщины и/или температуры работы может приводить к контролю процесса переноса водорода сочетанием ограничивающих стадий диффузии и поверхности [172]. В обоих случаях сочетания стадий или ограничения строго поверхностными процессами наблюдается отклонение от закона Сивертса и процесс описывается следующим уравнением [173]:

$$\mathsf{J} = \frac{\sigma k}{2} (p_1^n - p_2^n),$$

где σ – коэффициент шероховатости поверхности, k – феноменологическая постоянная, выражаемая как константа адсорбции/десорбции.

1.4 Наноструктурированные материалы в водородной энергетике

Последние исследования в области нанотехнологий демонстрируют значительные перспективы применения наноструктурированных материалов во многих сферах промышленности. Особое внимание привлекает область альтернативной энергетики, где наноматериалы применяются в технологиях получения, хранения и использования водорода [174-177].

Для оптимизации процесса индустриализации крайне важно повысить выход энергии реакции выделения водорода, тем самым повысив эффективность производства водорода посредством электролиза. В этой реакции востребованы производительности разумные, постоянные по И недорогие Хорошо организованные структурированные электрокатализаторы. И катализаторы, по сравнению с аморфными материалами, продемонстрировали идеальную каталитическую активность. Так, Р. Хіао и др. [178] исследовали наностержень карбида молибдена в качестве катализатора для оценки его производительности в реакциях получения водорода (рисунок 17а). Для различных смесей Ni и карбида молибдена они обнаружили от 45 до 73 мВ дек⁻¹ наклона Тафеля в 1 М растворе КОН, что было максимальным при 10 % масс. смеси никеля с карбидом молибдена. Плотность тока обмена была самой высокой при 30 % масс. смеси никеля с карбидом молибдена, как 0,27 мА см⁻². M.S. Faber et al. [179] провели исследование, изучающее эффективность металлического кобальтового пирита и его микро- и наноструктур в качестве катализатора в реакциях получения водорода в растворе H_2SO_4 (рисунок 17b). Они обнаружили наклон Тафеля между 51,4 и 58 мВ дек⁻¹ и нормализованные плотности тока обмена между 1,97 и 5,27 мкА см⁻². R. Zhang et al. [180] исследовали тройные нанопроволоки NiCo₂P_x для оценки их эффективности в реакциях получения водорода (рисунок 17с). Они отметили, что никель и кобальт обладают синергетическими эффектами, которые способствуют эффективности реакции получения водорода. Ү. Jin et al. [181] синтезировали ультратонкие платиново-никелевые нанопроволоки с вакансиями селена для улучшения производства водорода при сверхнизком напряжении, и 100% эффективность Фарадея для производства водорода наблюдалась при плотности тока 10 мА см⁻² и напряжении 0,637 В с использованием электролизера для расщепления воды. L. Xie et al. в своей работе [182] сообщают о разработке массива нанолистов Ni, декорированных ультратонкими наночастицами PtNi, со %) сверхнизкой загрузкой Pt (7,7)мас. в качестве превосходного электрокатализатора для щелочного HER (рисунок 17d). Такой наномассив

обеспечивает геометрическую плотность тока 10 мА см⁻² при перенапряжении всего 38 мВ в 0,1 М КОН, превосходя коммерческий 20 мас. % Pt/C и все HER. Примечательно, известные электрокатализаторы что ОН также демонстрирует выдающуюся долгосрочную электрохимическую прочность с фарадеевской эффективностью, близкой к 100%. W. Gao et al. в своей работе [183] синтезировали наночастицы карбида молибдена (Мо₂С), закрепленные на графеновых нанолентах в качестве электрокатализатора HER, которые могут хорошо функционировать в кислотных, основных и нейтральных условиях Графеновые наноленты, полученные путем распаковки (рисунок 17е). углеродных нанотрубок, продемонстрировали полосообразную структуру, предлагая обильные активные центры для выращивания наночастиц Мо₂С. Кроме того, графеновые наноленты могут обеспечить быстрый путь переноса электронов, а также большую открытую площадь поверхности, что позволяет полностью пропитывать электролиты.



a – [178], b₁ и b₂ – [179], c – [180], d₁ и d₂ – [182], e – [183], f₁-f₃ – [184] Рисунок 17 – SEM-изображение наноструктурированных катализаторов

Е.Ј. Рорсzun и др. в работе [184] были исследованы наночастицы фосфида никеля (Ni₂P) на предмет электрокаталитической активности и стабильности для реакции выделения водорода в кислых растворах, в которых работает электролиз на основе протонообменной мембраны (рисунок 17f). Каталитически активные наночастицы Ni₂P были полыми и гранеными, чтобы получить высокую плотность поверхности Ni₂P(001), которая ранее была предсказана на основе теории. Наночастицы Ni₂P имели одну из самых высоких HER-активностей среди всех известных на сегодняшний день неблагородных металлических электрокатализаторов, производя водород с почти количественным фарадеевским выходом, а также обеспечивая стабильность в водных кислых средах.

Немаловажную роль наноструктурированные катализаторы сыграли в фотокаталитическом получении водорода. Так, К. Rakhimbekov et al. [185] исследовали наноструктуры Ga₂O₃-ZnO, полученные методом электроэрозии, в фотоанодов фотоэлектрохимической генерации качестве ДЛЯ водорода. Проведенные измерения методом циклической вольтамперометрии с использованием классической трехэлектродной ячейки показали, что плотность тока, индуцированная в фотоэлектрохимической ячейке с рабочим электродом, декорированным Ga₂O₃-ZnO крупной фракции, может быть выше на 2,072 мА см⁻² для светового эксперимента, по сравнению с темновыми условиями. J. Louis et al. в своей работе [186] изготовили граненые 2D/2D наноструктуры ZnO/графен с помощью простой микроволновой техники с использованием **CTAB** интенсивно исследовали И на предмет фотокаталитической деградации красителя и электрокаталитического выделения водорода (рисунок 18а). Полученные гибриды ZnO/rGO продемонстрировали хорошую стабильность и превосходную фотокаталитическую эффективность при облучении видимым светом благодаря уменьшенной рекомбинации пар электронов и дырок при включении GO. Гибридная наноструктура 2D/2D ZnO/rGO продемонстрировала оптимизированные свойства материала для исключительного электрохимического выделения водорода, создавая плотность

тока – 10 мА см⁻² при значительно сниженном перенапряжении – 810 мВ и наклон Тафеля 157 мВ дек⁻¹ в 0,5 М H₂SO₄. Повышенная каталитическая активность может быть связана с введением листов rGO, которые улучшили площадь поверхности и электропроводность образца. X. Lin et al. [187] приготовили двухфункциональный гетеропереходный фотокатализатор на $Ni_5P_4/g-C_3N_4$ основе высокопроизводительного синхронного для фотокаталитического выделения водорода и удаления множества загрязнений с преобразованием отходов в энергию (рисунок 18b). Образец 25%Ni₅P₄/gC₃N₄ генерирует выделение водорода 40,1 ммоль г⁻¹ ч⁻¹ и разложение карбамазепина 94,4 % одновременно при видимом свете и анаэробных условиях. Эксперименты по очистке показали, что фотогенерированные дырки напрямую окисляют загрязняющее вещество в дополнение к радикалам ОН в бескислородной среде, а разделенные/накопленные электроны с высоким потенциалом (через перенос по S-схеме) приводят к выделению водорода. Синхронно достигаются чистое производство энергии и минерализация загрязняющего вещества. В своем исследовании F. Xu et al. [188] синтезировали обогащенные азотом g-C₃N₄ нанотрубки методом самосборки супермолекул (рисунок 18с). Нанотрубки из нитрида углерода с высоким содержанием азота обладали превосходным разделением/миграцией фотовозбужденных носителей заряда и улучшенной фотокаталитической производительностью. При облучении видимым светом $(\lambda > 400$ нм), измеренном с Pt (3 мас. %) в качестве сокатализатора, g-C₃N₄ нанотрубки продемонстрировали скорость выделения водорода 18,06 ммоль г⁻¹ ч-1, а его кажущийся квантовый выход составил 12,55 % (420 нм). Также было исследовано разложение бисфенола А, которое составило 92 % с одновременной фотокаталитической генерацией 13,63 мкмоль водорода после облучения в течение 5 ч. R. Wang et al. в своей работе [189] успешно синтезировали новый двухфункциональный фотокатализатор pn-гетероперехода в виде наноцветка ZnIn₂S₄@CuCo₂S₄ для получения водорода из сточных вод хинолоновых антибиотиков (рисунок 18d). ZnIn₂S₄@CuCo₂S₄ продемонстрировал высокую активность производства водорода 0,36 ммоль г⁻¹ ч⁻¹ в растворе офлоксацина.

Одновременно эффективность удаления офлоксацина и скорость минерализации достигли 89,4% и 92,24% соответственно. Результаты показали, что добавление $CuCo_2S_4$ значительно улучшило разделение И скорость переноса фотоиндуцированных носителей. Y.-N. Luo et al. [190] разработали и синтезировали новую 3D-гетероструктуру р-п-р В форме цветка β-Ni(OH)₂/NiS/TiO₂ (рисунок 18е) в качестве фотокаталитического устройства, которое идеально подходит как для удаления анионного красителя метилоранжа (MO), так и для высвобождения водорода из раствора MO посредством фотоэлектрического преобразования без необходимости использования благородных металлов. Структура образования с оптимальным молярным соотношением $0,01-\beta-Ni(OH)_2/0,001-NiS/TiO_2$ продемонстрировал превосходную фотокаталитическую активность для удаления анионного красителя МО и высвобождения водорода, эффективность удаления может достигать 98% за 15 мин, а производство водорода составляет около 7,2 мкмоль u^{-1} из раствора MO. S. Liu et al. [191] сообщили о новом типе сокатализатора, в котором трехмерный (3-D) углеродный каркас (NGC (рисунок 18f₁)) из производных металлоорганического каркаса, легированный азотом, инкапсулирует сверхмалые наночастицы MoC (MoC@NGC (рисунок 18f₂)), способствуя одновременному разложению органических загрязнителей и производству водорода с помощью ZnIn₂S₄ (ZIS). Характеристический анализ показал, что МоС ускоряет разделение фотогенерированного носителя и эффективно снижает перенапряжение выделения водорода, в то время как NGC способствует хорошему диспергированию частиц МоС и обеспечивает достаточное количество участков. Композит MoC@NGC/ZIS (рисунок 18f₃) показал высокую скорость выделения водорода – 1012 мкмоль г⁻¹ ч⁻¹, что превышает скорость ZIS, загруженного платиной.



a₁ и a₂ – [186], b₁ и b₂ – [187], c₁ и c₂ – [188], d – [189], e – [190], f₁-f₃ – [191] Рисунок 18 – SEM-изображение наноструктурированных фотокатализаторов

Эффективное хранение транспортировка И водорода являются критическим промежуточным звеном появления широко И ДЛЯ распространенных применений водородной энергетики. Гидрид магния (MgH₂) считается одним из наиболее перспективных материалов для хранения водорода из-за его высокой емкости для хранения водорода, превосходной обратимости, достаточных запасов магния и низкой стоимости. Синтез наноразмерных материалов на основе Mg становится все более популярным из-за его способности улучшать поверхностный контакт Мg-водород и сокращать расстояние диффузии водорода, тем самым улучшая эффективность хранения водорода. В своем исследовании Y. Li et al. [192] синтезировали наночастицы MgH₂ на графеновой подложке, покрытые гомогенными наноразмерными катализаторами Ni. Наночастицы MgH₂ были равномерно распределены по всей поверхности и между слоями графена, что обеспечивало геометрическое ограничение наночастиц MgH₂ для подавления агломерации во время процесса термического хранения водорода. Наночастицы MgH₂ могли осуществлять

гидрирование в течение 60 мин при 50 °C и выделять 5,4 мас.% водорода в течение 30 мин при 250 °C под каталитическим эффектом Ni. J. Liu et al. [193] синтезировали наночастицы NiCu, закрепленные на поверхности катализатора из восстановленного оксида графена (rGO@NiCu), и включили его в MgH₂ с помощью шаровой мельницы. MgH₂-rGO@NiCu продемонстрировал хорошую стабильность циклическую время процесса термической BO адсорбции/десорбции водорода за счет защиты оболочки NiCu/rGO. MgH₂-5 мас.% NiCu/rGO поглощает 5,0 мас.% водорода в течение 100 с при 200 °C, в то время как MgH₂-5 мас.% NiCu поглощает только 2,0 мас.% водорода, а измельченный MgH₂ с трудом поглощает водород при тех же условиях. J. Cui et al. [194] приготовили композитные материалы с ядром и оболочкой на основе Mg, легированные многовалентным Ті. Каталитическая оболочка была приготовлена путем химической реакции между Mg и TiCl₃ в растворе THF, толщина которой составляет ~10 нм и которая содержит многовалентный Ті, включая Ti (0), TiH₂ (+2), TiCl₃ (+3) и TiO₂ (+4). Многовалентные участки Ti действуют как промежуточное звено для переноса электронов между Mg²⁺ и H⁻, что значительно облегчает рекомбинацию водорода на поверхностях Ті (в форме соединений). Водород начинает выделяться при температуре около 175 °С и высвобождает 5 мас.% Н₂ в течение 15 мин при 250 °С.

1.5 Влияние морфологии наночастиц на каталитические характеристики

Форма наноразмерных частиц существенно влияет на каталитическую активность материала. На рисунке 19 представлены различные формы металлических наночастиц. Одной из ключевых причин влияния формы на каталитическую активность является увеличение активной площади поверхности. Так, в отличие от классических сферических частиц, сложные формы такие как, нанозвезды и нанотрубки способны значительно увеличить площадь поверхности, что повышает количество доступных активных центров для реакций. D. Zhang et al. [195] были созданы нанозвезды Ni–Mo с помощью

процесса электрохимического осаждения в различных морфологиях, и их электрокаталитическое поведение было изучено для реакций выделения водорода и кислорода. В оптимизированных условиях для генерации плотности тока 10 мА см⁻² в процессах HER и OER в щелочной среде потребовалось всего 60 мВ и 225 мВ потенциала соответственно. Увеличенная электрохимически активная площадь поверхности из-за образования нанозвезд, улучшенная собственная электрокаталитическая активность, повышенная смачиваемость поверхности, а также отсутствие связующего вещества во время производства электрода привели к превосходному электрокаталитическому поведению. В своем исследовании М. Кіт et al. [196] изготовили нанотрубки ТіО₂, легированные Но (Ho-TNT), методом электрохимического осаждения с использованием растворов Но с переменным рН и анодирования И охарактеризовали с точки зрения их физико-химических и электрохимических свойств. a также эффективности производства водорода на основе фотокаталитического расщепления воды. Исследование показало, ЧТО каталитическая активность нанотрубок TiO₂, декорированных гольмием, зависит от pH раствора Но, при этом Ho-TNT, приготовленные при pH 7, продемонстрировали повышенную эффективность фотоэлектрохимического производства водорода (скорость производства водорода 79,44 мкмоль см⁻² ч⁻¹, плотность фототока = 8,48 мА см⁻², эффективность фотопреобразования = 7,97 % при 0 В по сравнению с обратимым водородным электродом).



Рисунок 19 – Морфология металлических наночастиц [197]: а) сферической, b) стержневой, c) призматической, d) гексанольной, е) кубической, f) звездообразнойя, g) бипирамидальной, h) ленточной, k) проволочной, l) пластинчатой, m) разветвленной, n) клеточной

Немаловажную роль в распределении активных центров играют грани, ребра и вершины. Острые элементы – ребра, углы, ступени, как у кубов, часто обладают повышенной активностью из-за низкой координации атомов. Так, кубические наночастицы с гранями (100) более активны в реакциях окисления, чем сферические. А.О. Santos et al. [198] синтезировали электрокатализаторы Pt/C кубической И PtSnO₂/С с преимущественно формой частиц и поликристаллические и использовали для реакции электроокисления формиата в щелочной среде. Измерения циклической вольтамперометрии показали, что пик плотности тока для реакции электроокисления формиата на Pt/C (100) был в 2,40 раза выше, чем на поликристаллическом Pt/C. D.A. Fenoll et al. [199] использовали расчеты DFT (PBE-D2), чтобы понять различия в каталитической активности материалов Ru и Pt, рассматривая модели пластин, содержащих кристаллические плотноупакованные плоскости, террасы, ступени, острова и

адатомы. Результаты показали, что присутствие низкокоординированных металлических центров мало влияет на реакционную способность Pt. Напротив, адсорбция на дефектных участках Ru благоприятна и близка к идеальному значению, что предполагает усиление каталитической активности при снижении координации. Таким образом, реакционная способность по отношению к водороду материалов Ru более чувствительна к морфологии поверхности, чем материалов на основе Pt. Действительно, присутствие низкокоординированных центров больше на наночастицах Ru, что объясняет их высокую каталитическую активность HER.

Отсюда также вытекает немаловажная роль кристаллографических граней в каталитических свойствах наночастиц. Разные грани кристаллов (например, (111), (100)) имеют уникальные атомные структуры. Так, грани (111) в октаэдрических наночастицах палладия демонстрируют высокую активность в реакциях восстановления кислорода [200]. Следует также отметить селективное воздействие, поскольку некоторые требуют определённого реакции расположения атомов на поверхности для адсорбции реагентов. Например, грани (100) серебра эффективны в реакции окислении стирола [201]. Серебряные нанокубы имели кристаллические грани {100} в качестве базисной плоскости, тогда как усеченные треугольные нанопластины и почти сферические наиболее стабильные преимущественно экспонировали наночастицы кристаллические грани {111}. В результате скорость реакции над нанокубами оказалась более чем в 14 раз выше, чем над нанопластинами, и в четыре раза выше, чем над почти сферическими наночастицами.

Значимым параметром для любого катализатора является его устойчивость и стабильность в определенной реакции. Классические сферические частицы часто более термодинамически стабильны из-за минимизации поверхностной энергии, но, к сожалению, и менее активны. Формы с острыми краями могут быть менее стабильны, но при этом обладать более высокой активностью. L. Ju et al. [202] синтезировали тетрадекаэдрические наночастицы Ir-Co с кристаллическими плоскостями с высоким индексом (311) для повышения

каталитической активности В щелочной реакции выделения водорода. Ir-Co Электрокатализатор на подложках ИЗ медной пены (CF)продемонстрировал превосходную электрокаталитическую активность в 1,0 М растворе КОН, требуя всего лишь 46,8 мВ перенапряжения для получения плотности тока 10 мА см⁻², с низким наклоном Тафеля 32,65 мВ дек⁻¹. Кроме того, стабильность длительные испытания на подтверждают надежность электрокатализатора Ir-Co/CF, подчеркивая его потенциал для применения в устойчивой энергетике.

обычно, имеют меньшее Более стабильные классические формы, количество дефектов структуры, в отличие от частиц специфических форм, что в свою очередь может как улучшать, так и ухудшать катализ в зависимости от параметров реакции. Несовершенства, возникающие при формировании определённых форм наночастиц, могут создавать дополнительные активные центры. Следует учитывать доступность поверхности для реагентов. Если частицы имеют сложную разветвленную структуру или поры, то это может увеличить площадь активной поверхности и улучшить массоперенос, а следовательно, повысит каталитическую активность [203-205]. Однако, слишком сложные структуры могут и затруднить доступ к внутренним областям частиц, тем самым снизив эффективность катализатора. В своем исследовании J. Zhang et al. [206] успешно синтезировали биметаллические частицы PdNi с гранями с высоким и низким индексом с помощью инженерии кристаллической структуры. Эти структурные особенности наделили нанокристаллы сплава PdNi самым высоким потенциалом полуволны (0,893 В), массовой активностью (0,127 А мг ¹) и удельной активностью (0,926 мА см⁻²) в реакции восстановления кислорода. Расчеты теории функционала плотности предполагают, что выдающиеся характеристики В реакции восстановления кислорода обусловлены минимальным градиентом энергии спуска на этапе определения скорости и сниженной энергией адсорбции кислорода на кристаллической плоскости сплава PdNi (311).

Форма также влияет на электронную структуру. Разные грани могут иметь различную работу выхода электронов, что является важным аспектом для электрохимических реакций. Геометрия наночастиц может оказывать влияние на плазмонный резонанс в металлических наночастицах, что может усиливать каталитические процессы через локальное повышение температуры или электрических полей. В своем исследовании X. Wu et al. [207] синтезировали нанозвезды Au@Pd и использованы в качестве усовершенствованного электрокатализатора для реакции окисления этанола, которая страдает от кинетических ограничений анодной полуреакции прямых топливных элементов этаноле. Синтезированные нанозвезды Au@Pd продемонстрировали на превосходную плазмонно-усиленную активность в реакции окисления этанола 4191,63 А г⁻¹ при лазерном освещении, отметив 9,40-кратное увеличение по сравнению с темными условиями (445,99 А г⁻¹). Во время оценки долгосрочной стабильности нанозвезды Au@Pd демонстрируют лучшую долговечность, по сравнению с Pd/C.

Достичь желаемой формы наночастиц помогают контролируемые методы синтеза благодаря использованию стабилизаторов, температурных и токовых режимов [208]. Оптимизация формы наночастиц позволяет точно настраивать их каталитические свойства для конкретных реакций. Это достигается через управление кристаллографией граней, плотностью активных центров и массопереносом. Однако выбор формы всегда требует баланса между активностью, стабильностью и синтетической сложностью.

Выводы к главе 1

1. Водород является перспективным энергоносителем, однако отсутствие его в свободном виде вызывает ряд сложностей для широкого внедрения водородного топлива. Наиболее востребованным методом выделения водорода является паровой риформинг углеводородов. Такой метод отличается легкостью создания установок большой производительности и низкой себестоимостью получаемого водорода.

2. Получение водорода для нужд промышленности и энергетики путем парового целесообразно риформинга наиболее осуществлять с использованием мембранных Такие обладают реакторов. реакторы неоспоримыми преимуществами, по сравнению с традиционными, поскольку использование мембран позволяет повысить конверсию реагентов и выход водорода вследствие сдвига равновесия по принципу Ле Шателье.

3. Перспективным направлением является использование в реакторах плотных металлических мембран на основе палладия. Палладиевые мембраны позволяют объединить выделение и очистку водорода в единый интенсифицированный процесс. Такое свойство обусловлено высокой практически бесконечной селективностью этого металла по отношению к водороду, поскольку решетка палладия пропускает только атомы водорода.

4. Форма наноразмерных частиц существенно влияет на их свойства и Одним из ключевых характеристики. механизмов влияния формы на каталитическую активность увеличенная является активная площадь поверхности. Важную роль в распределении активных центров играют кристаллографические грани, дефекты, ребра и вершины. Оптимизация формы наночастиц позволяет точно настраивать их каталитические свойства для конкретных реакций.

Глава 2. Методы получения и исследования свойств наноструктурированных мембранных материалов

2.1 Получение палладийсодержащих мембранных материалов

На сегодняшний день существует достаточно широкое многообразие методов получения тонких пленок для их эффективного использования в мембранных приложениях. Однако, одним из наиболее эффективных по сей день остается классический метод получения цельнометаллических палладийсодержащих мембран путем сплавления компонентов и последующего проката (рисунок 20).

Суть метода заключается в получении однородного сплава Pd-Ag путем компонентов составляющих металлов палладия и серебра плавки В электродуговой печи в инертной атмосфере аргона. Исходные металлы в виде слитков Pd чистотой 99,999 % массой 0,8 г и серебро чистотой 99,9 % массой 0,26 г подвергались черновой ковке бойком на наковальне до толщины порядка 4 мм, после чего помещались на вальцы для дальнейшей прокатки до толщины 1 мм. Полученные материалы погружали в медный тигель для плавки. Давление внутри камеры составляло 0,05 МПа. В процессе плавки ток инвертора повышался с 20 до 120 А. Сплав получали путем серии плавок с перемещением образца из одной ячейки тигля в другую для получения чистого образца металла без нагара и загрязнений. Далее полученный слиток Pd-25% Ад пробивали на наковальне до 4 мм и раскатывали на вальцах Durston DRM-130 в перпендикулярных направлениях с промежуточными отжигами до толщины пленки от 10 до 100 мкм.

Элементный состав пленок контролировали при помощи полупроводниковой энергодисперсионной приставке INCA (Oxford) в составе сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F.



а) печь [209], б) вальцы электромеханические

Рисунок 20 – Комплект оборудования для изготовления пленок сплава Pd-25% Ад

2.2 Синтез наноструктурированных покрытий

Полученные методом классического сплава и проката пленки Pd-25% Ag модифицировали методом электролитического осаждения. Перед началом осаждения субстрат – пленки Pd-25% Аg – подготавливались путем промывания в этиловом спирте (96 %) и кипячением в течении 20 минут для обезжиривания. Далее пленки промывались в проточной дистиллированной воде в течение 5-10 минут. После этого для последующей поляризации подготовленная основапленка закреплялась в рабочей ячейке в качестве анода, параллельно ей закреплялся катод, с которого будет проводиться осаждение. Анодную поляризацию проводили в соляной кислоте (0,1 М) при заданной плотности тока 10 мА см⁻², затем проводили катодную поляризацию в серной кислоте (0,05 М) при том же токе. После предобработки ячейку с подготовленными электродами заполняли раствором хлорида палладия (2 %) (рисунок 21). В зависимости от типа получаемого покрытия к рабочему раствору добавлялось поверхностноактивное вещество (ПАВ) – тетрабутиламмоний бромид в различных концентрациях. Осаждение покрытия на подложку проводили при плотности тока, варьирующейся для различных покрытий от 0,25 до 6 мА см⁻². Также

временной промежуток осаждения менялся от 3 до 10 минут. Электролитическое осаждение высокодисперсного палладиевого покрытия проводили на потенциастат-гальваностате фирмы «Элинс» Р-40Х. По окончании процесса пленка промывалась бидистиллятом.



Рисунок 21 – Схематическое изображение электролитической ячейки

2.3 Исследование морфологии поверхности

Исследование поверхности модифицированных образцов пленок Pd-25% Ag проводили на автоэмиссионном сканирующем (растровом) электронном микроскопе JEOL JSM-7500F (рисунок 22). Съемку покрытий осуществляли в режиме SE (вторичных электронов). Вторичные электроны используются для наблюдения за топографией поверхности образца.

Для исследования с помощью электронной микроскопии исследуемые образцы фиксировались на держателе специальной пастой или липкой лентой. Далее держатель с образцом закреплялся на предметном столике для помещения образца в камеру, а затем из камеры откачивался воздух. Откачка воздуха автоматизирована и завершается за одну минуту. В процессе исследования в камере поддерживался высокий вакуум. После этого прибор был готов для выполнения наблюдений. Далее устанавливалось ускоряющее напряжение. В приборе установлена автоэмиссионная электронная пушка, которая служит для испускания электронов, что обеспечивает более высокое разрешение и увеличение. Далее электроны фокусировались в электронный луч. Затем регулировалось увеличение. Для начала определялась интересующая область при выполнении поиска с малым увеличением, а затем постепенно наращивали увеличение, чтобы отобразить и записать необходимое увеличенное изображение.



Рисунок 22 – Автоэмиссионный сканирующий (растровый) электронный микроскоп JEOL JSM-7500F [209].

Для анализа поверхности полученных наноструктурированных покрытий использовалась модульная программа для визуализации и анализа данных Gwyddion. Программа позволяет обрабатывать микрофотографии и визуализировать перепад высот (рисунок 23). Средняя шероховатость от пика до впадины основана на одном пике и одной впадине на базовую длину. Одно наибольшее отклонение находилось на пяти базовых длинах и затем усреднялось.



Рисунок 23 – Обработка изображений в программе Gwyddion

2.4 Исследование электрокаталитических характеристик наноструктурированных мембранных материалов

Электрохимические исследования проводились с использованием потенциастат-гальваностате фирмы «Элинс» Р-40Х. Эксперимент проводился в ячейке, стандартной трехэлектродной заполненной раствором щелочи NaOH (1 M) и метанола (0,5 M) и состоящей из рабочего электрода, противоэлектрода и эталонного электрода (электрода сравнения) (рисунок 24). В качестве рабочего электрода выступали образцы модифицированных и немодифицированных Pd-25% Ag пленок, модифицированные различными покрытий. Противоэлетрод представлял палладиевых себя типами ИЗ платиновую фольгу, сравнимую по размерам с рабочим электродом. В качестве

электрода сравнения использовался хлоридсеребряный (Ag / AgCl) электрод. Перед началом измерений все электроды промывались и обезжиривались.



Рисунок 24 – Схематическое изображение трехэлектродной ячейки и подключения

Измерения каталитической активности исследуемых образцов проводили методом циклической вольтамперометрии (CV). Мультисканирование выполнялось в рабочем диапазоне потенциалов от -0,9 В до +0,5 В на скорости сканирования 50 мВ с⁻¹. Токи нормировались на геометрическую площадь рабочих электродов. Все потенциалы сообщались относительно эталонного электрода.

Исследование электрохимически активной площади поверхности проводили методом циклической вольтамперометрии в растворе электролита 1М NaOH в рабочем диапазоне потенциалов от -0,9 В до +0,5 В на скорости сканирования 50 мВ с⁻¹.

Исследование стадии, ограничивающей реакцию окисления метанола, проводили методом циклической вольтамперометрии в растворе электролита CH₃OH + NaOH в рабочем диапазоне потенциалов от -0,9 В до +0,5 В при различных скоростях сканирования: 10, 30, 50, 70 и 100 мВ с⁻¹.

Хроноамперометрические (СА) измерения стабильности исследуемых образцов снимались при постоянном потенциале -0,3 В в течение 2400 с.

2.5 Исследование газотранспортных характеристик наноструктурированных мембранных материалов

Газодиффузионные характеристики разработанных Pd и Pd-23%Ag пленок были получены на установке по исследованию водородопроницаемости. Схематическое изображение указанной установки представлено на рисунке 25.



Рисунок 25 – Схема установки по исследованию водородопроницаемости мембран

Перед началом эксперимента система продувается гелием для проверки на герметичность. Следующим этапом систему вакуумируют и на входную сторону мембраны подают водород чистотой 99,999%. Давление подачи варьировалось в диапазоне от 0 до 0,3 МПа, температура варьировалась от 25 до 100 °C. Подача газа в систему контролировалась с помощью регуляторов массового расхода газа, обеспечивающий требуемый массовый и объемный расход газа. Измерения мембраны производили с помощью диффузионной ячейки, обеспечивающей надёжную фиксацию и герметизацию. Мембрана с рабочей площадью 1,54 см² монтировалась и фиксировалась в ячейке при помощи фланцевого соединения. Селективность исследовали по соотношению потоков H₂/N₂.

Проницаемость по водороду для полученных мембран измеряли в мембранном реакторе парового риформинга метанола, температуру которого контролировали регулятором температуры OVEN TRM 201 и хромельалюмелевой термопарой. В полость ретентата подавали водород со скоростью 20 см³ мин⁻¹, а в полость пермеата – аргон со скоростью 20 см³ мин⁻¹. При этом часть водорода диффундировала в зону пермеата в поток газа-носителя. Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Получение и газотранспортные характеристики тонких палладийсодержащих пленок

3.1.1 Получение и свойства тонких палладийсодержащих пленок

Получены тонкие пленки сплава Pd-25% Ag методом плавки и проката. Для подтверждения прецизионности состава сплава проводили исследование элементного состава в десяти разных местах поверхности полученной пленки. Согласно полученным результатам, представленным в таблице 2, пленка сплава Pd-25% Ag продемонстрировала оптимальную однородность. На рисунке 26 представлен спектр ЭДС полученных пленок сплава Pd-25% Ag.

Требуемый	Фактическое соотношение компонентов	№ точки	Содержание элемента		
пребустый		измерения	в пленке, %		
Сплав			Pd	Ag	
Pd-25%Ag	75 / 25	1	76,06	23,94	
		2	74,94	25,06	
		3	75,01	24,99	
		4	75,35	24,65	
		5	74,88	25,12	
		6	75,27	24,73	
		7	74,99	25,01	
		8	75,12	24,88	
		9	75,07	24,93	
		10	74,78	25,22	
		Среднее			
		значение	75,15	24,85	
		компонента			
		Отклонение	0,2	0,6	

Таблица 2 – Элементный состав полученных пленок на основе сплава Pd-Ag.



Рисунок 26 – ЭДС спектр полученных пленок на основе сплава Pd-25% Ag

Одной из важных характеристик водородопроницаемой мембраны является механическая прочность. Исследования механической прочности материала продемонстрировали устойчивость к перепадам давлений для мембран толщиной до 10 мкм до 0,7 МПа, для мембран до 20 мкм до 0,7 МПа, мембраны толщиной порядка 30-100 мкм сохраняли механическую прочность при давлении 0,8 МПа.

3.1.2 Зависимость лимитирующей стадии транспорта водорода от толщины мембран

Исследована зависимость проницаемости мембран на основе Pd-25%Ag пленок от их толщины. Основные параметры были рассчитаны по следующим уравнениям:

- количество водорода v (моль):

$$\nu = \frac{V}{V_m}$$

где V (л) – объем водорода, прошедшего через мембрану, Vm (л) – молярный объем газа.

– поток водорода Φ (моль с⁻¹):

$$\Phi=\frac{\nu}{t}\,,$$

где t (c) – время, за которое через мембрану проходит количество водорода v.

- плотность потока водорода J (моль с⁻¹ м⁻²):

$$J=\frac{\Phi}{S}=\frac{\nu}{t\cdot S}\,,$$

где S (см²) – площадь мембраны.

Разработанные пленки сплава Pd-25% Ад разных толщин от 10 до 100 мкм были исследованы в процессах переноса водорода в диапазоне температур от 200 400 °C. Выбор данного температурного обусловлен ло диапазона приближенностью к реальному режиму работы мембран в реакторе паровой конверсии метанола. Полученные данные, представленные на рисунке 27а, продемонстрировали четкую зависимость плотности потока водорода от толщины. Как известно, в выбранном температурном диапазоне перенос водорода через гладкие мембраны лимитируется диффузией в объеме мембраны. Поэтому в результате проведенного эксперимента удалось наглядно проследить обратную зависимость увеличения потока от уменьшения толщины. Увеличение потока водорода через мембрану толщиной 10 мкм составило 12 раз при 400 °С, по сравнению с мембраной толщиной порядка 100 мкм. При приближении к температурам порядка 200 °С разница между потоками становится меньше, что может объясняться переходом в поверхностно лимитируемый режим для достаточно тонких мембран. Схожие результаты наблюдались для мембран Pd-25% Ад разных толщин в исследованиях зависимости плотности потока водорода от давления (рисунок 276). Для дальнейших исследований была выбрана мембрана толщиной 30 мкм как обладающая наиболее оптимальными характеристиками прочности и проницаемости (рисунок 27).



 а) Температурная зависимость плотности потока водорода через Pd-25% Ag мембраны разной толщины; б) Зависимость плотности потока водорода от избыточного давления для Pd-25% Ag мембран разной толщины

Рисунок 27 – Исследование плотности потока водорода для Pd-25% Ад мембран разной толщины

3.2 Синтез, морфология и транспортные свойства наноструктурированных покрытий

Форма наночастиц оказывает определяющее влияние на каталитическую активность материала. Свойства наночастиц сильно отличаются от объёмных материалов из-за квантовых эффектов и увеличенной площади поверхности. Каталитическая активность зачастую связана с доступностью активных центров, находящихся обычно на поверхности. Отсюда следует, что форма частиц может влиять на площадь поверхности и расположение активных центров.

В рамках работы были синтезированы и исследованы каталитические характеристики пяти серий образцов с различной морфологией. Вариация основных параметров синтеза позволила добиться различной морфологии поверхности наноструктурированных модифицирующих покрытий. Палладий обладает высокой структурной чувствительностью, поэтому проведенные эксперименты являются ключом к пониманию зависимости каталитической активности материала от его морфологических характеристик. Важным условием было получение частиц схожей размерности с одинаковой толщиной покрытия, поскольку этот критерий исключает влияние размерных

характеристик частиц и толщины модифицирующего покрытия на чистоту последующих каталитических и мембранных исследований.

Таблица 3 – Характеристики синтезированных наноструктурированных покрытий.

Характеристики	Типы покрытий						
образцов	Звезды	Иглы	Пирамиды	Шипы	Шары		
Условия синтеза							
Концентрация ПАВа, М	0,025	0,05	0,1	0,5	_		
Плотность тока, мА/см ²	0,25-0,5	1-2	3-4	5-6	5-6		
Время осаждения, мин	5-10	5-7	4-6	3-5	3-5		
Размерные характеристики							
Средний размер частиц, нм	90-100	100-120	90-110	90-110	90-100		
Толщина слоя, мкм	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5		
S реальная / S геометрическая (на 1 см ²)	14,1×10 ⁷	10,3×10 ⁷	9,6×10 ⁷	8,8×10 ⁷	8,2×10 ⁷		

3.2.1 Шарообразные наночастицы

Образцы модифицированных пленок первой серии были синтезированы методом электролитического осаждения, описанном в п. 2.2, с некоторыми корректировками. Выбранное время осаждения наноструктурированного слоя составило 3-5 минут, ПАВ не добавлялся, выбранная плотность тока при осаждении составила 5-6 мА см⁻².



Рисунок 28 – Микрофотографии поверхности образцов Pd-25% Ад пленок, модифицированных сферическими частицами

Микрофотографии поверхности модифицированных палладийсеребряных пленок снимали с помощью СЭМ. Методика электронной 2.3. микроскопии описана В п. Полученные снимки первой серии модифицирующих покрытий, представленные на рисунке 28, позволили морфологию Pd-модификатора. СЭМисследовать синтезированного изображения продемонстрировали наличие двух фракций частиц энергетически выгодной сферической формы, свойственной для классической палладиевой черни: характерный размер мелких частиц лежал в диапазоне 90-100 нм (рисунок 29), которые образовывали более крупные микрометровые агломераты. Сферические наночастицы являются наиболее часто изучаемой и используемой формой. Их относительно легко синтезировать, и они демонстрируют превосходную стабильность. Средняя толщина модифицирующего функционального слоя составила 1,5 мкм.



Рисунок 29 – Диаграмма распределения наночастиц в составе модифицирующего покрытия Pd-25% Ад пленок по размерам

Обработку полученных СЭМ-изображений проводили в программе Gwyddion (рисунок 30). Были получены профили поверхности образца и основные статистические данные (рисунок 31). Зафиксированный максимальный перепад высот составил порядка 1,09 мкм. Согласно полученным данным, средняя шероховатость поверхности составила 144 нм, в то время как реальная площадь поверхности составила порядка 118 мкм². Полученное значение площади поверхности показало увеличение в 8,2×10⁷ раза при расчете на 1 см² геометрической площади пленки.

Полученные образцы модифицированных пленок первой серии были исследованы в реакции окисления метанола для определения их каталитических характеристик. Циклические вольтамперограммы подготовленных образцов были сняты в диапазоне потенциалов от -0,9 до +0,5 В на скорости сканирования 50 мВ с⁻¹ при комнатной температуре (25 °C) согласно методике, описанной в п. 2.4. Как видно из рисунка 32, образец, модифицированный классическими наночастицами (НЧкл) продемонстрировал величину пиковой плотности тока до 18 мА см⁻² в реакции окисления метанола в щелочной среде. Полученное значение до 7,5 раз выше, по сравнению с Pd-25% Аg электродом без покрытия.

Отрицательное смещение пикового потенциала указывает на хорошие каталитические свойства катализатора по отношению к реакции окисления метанола.



Рисунок 30 – Статистические параметры поверхности образца Pd-25% Ag пленки, модифицированной шарообразными наночастицами



Рисунок 31 – Профиль поверхности образца Pd-25% Ад пленки, модифицированной шарообразными наночастицами



Рисунок 32 – Циклические вольтамперограммы образца первой серии модифицированных Pd-25% Ag пленок в реакции щелочного окисления метанола

Исследована температурная зависимость плотности проникающего потока водорода для разработанных мембранных материалов на основе Pd-25%Ag. В процессе экспериментов температура изменялась от 25 до 200 °C. Из рисунка 33 видно, что поток водорода для модифицированной мембраны до 3,2 раз выше, чем для мембраны без покрытия, и достигает значений порядка 19,1 ммоль с⁻¹ м⁻² при 200 °C.



Рисунок 33 – Температурная зависимость плотности проникающего потока водорода при избыточном давлении 0,3 МПа для образца первой серии модифицированных Pd-25% Ад пленок

Параметры синтеза, размерные и каталитические характеристики образцов Pd-25% Ag пленок, модифицированных шарообразными наночастицами, приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристики наноструктурированного покрытия на основе классических шарообразных частиц.

Характеристики	Типы покрытия			
образцов	Классическая чернь (шары)			
Условия синтеза				
Концентрация ПАВ, М/л	_			
Плотность тока, мА см ⁻²	5-6			
Время осаждения, мин	3-5			
Размерные характеристики				
Средний размер частиц, нм	90-100			
Толщина слоя, мкм	1,5			
S реальная /	<u> </u>			
S геометрическая (на 1 см ²)	8,2^10			
Циклическая вольтамперометрия				
Пиковые потенциалы				
E _f , B	-0,16			
E _b , B	-0,41			
Пиковые плотности тока				
I _f , мА см ⁻²	18			
I _b , мА см ⁻²	2			
Газотранспортные характеристики				
Плотность потока водорода, ммоль $c^{-1} M^{-2}$	19,1			

3.2.2 Шиповидные наночастицы

Образцы Pd-25%Ag пленок, модифицированные вторым типом покрытий, были синтезированы методом электролитического осаждения с изменением следующих параметров: время осаждения составило 3-5 минут, в рабочий раствор был добавлен ПАВ – тетрабутиламмоний бромид в концентрации 0,5 M, плотность тока при осаждении составила 5-6 мA см⁻².

Микрофотографии поверхности Pd-25%Ag пленок, представленные на рисунке 34, позволили исследовать морфологию синтезированного модификатора второй серии на основе шиповидных Pd-наночастиц. СЭМ-

изображения продемонстрировали форму частиц с неровной поверхностью, покрытой выступами или заостренными концами, напоминающими шипы. Данная форма является наиболее перспективной для каталитических процессов, поскольку более высокая удельная площадь поверхности может обеспечить больше активных участков. Шероховатая поверхность снижает агрегацию и улучшает механическую стабильность. Влияние на полученную морфологию частиц оказало изменение состава рабочего раствора - электролита: в отличии от предыдущей серии был добавлен ПАВ, вероятно, позволивший направить рост граней частиц в высокоиндексном направлении. Характерный размер синтезированных на поверхности Pd-25%Ag пленки шиповидных агломератов частиц составил 90-110 нм (рисунок 35). Средняя толщина модифицирующего функционального слоя составила 1,5 мкм.



Рисунок 34 – Микрофотографии поверхности образцов Pd-25% Ag пленок, модифицированных шиповидными частицами

Обработку полученных СЭМ-изображений проводили в программе Gwyddion (рисунок 36). Были получены профили поверхности образца и основные статистические данные (рисунок 37). Зафиксированный максимальный перепад высот составил порядка 0,92 мкм. Согласно полученным данным, средняя шероховатость поверхности составила 150 нм, в то время как реальная площадь поверхности составила порядка 127 мкм². Полученное значение площади поверхности показало увеличение в 8,8×10⁷ раза при расчете на 1 см² геометрической площади пленки.



Рисунок 35 – Диаграмма распределения шиповидных агломератов наночастиц в составе модифицирующего покрытия Pd-25%Ag пленок по размерам



Рисунок 36 – Статистические параметры поверхности образца Pd-25% Ag пленки, модифицированной шиповидными наночастицами


Рисунок 37 – Профиль поверхности образца Pd-25% Ад пленки, модифицированной шиповидными наночастицами

Полученные образцы модифицированных пленок второй серии были исследованы в реакции окисления метанола для определения их каталитических характеристик. Циклические вольтамперограммы подготовленных образцов были сняты в диапазоне потенциалов от -0,9 до +0,5 В на скорости сканирования 50 мВ с⁻¹ при комнатной температуре (25 °C) согласно методике, описанной в п. 2.4. Как видно из рисунка 38, образец, модифицированный шиповидными наночастицами (НЧш) продемонстрировал величину пиковой плотности тока до 19 мА см-2 в реакции окисления метанола в щелочной среде. Полученное значение до 8 раз выше, по сравнению с Pd-25% Ag электродом без покрытия. Отрицательное смещение пикового потенциала указывает на хорошие каталитические свойства катализатора по отношению к реакции окисления метанола. Шиповидные наночастицы продемонстрировали повышенную активность в реакции окисления.

Исследована температурная зависимость плотности проникающего потока водорода для разработанных мембранных материалов на основе Pd-25%Ag. В процессе экспериментов температура изменялась от 25 до 200 °C. Из рисунка 39 видно, что поток водорода для модифицированной мембраны до 3,3 раз выше,

чем для мембраны без покрытия, и достигает значений порядка 19,7 ммоль с⁻¹ м⁻² при 200 °C.



Рисунок 38 – Циклические вольтамперограммы образца второй серии модифицированных Pd-25% Ag пленок в реакции щелочного окисления метанола



Рисунок 39 – Температурная зависимость плотности проникающего потока водорода при избыточном давлении 0,3 МПа для образца второй серии модифицированных Pd-25% Ад пленок

Параметры синтеза, размерные и каталитические характеристики образцов Pd-25% Ag пленок, модифицированных шиповидными наночастицами, приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики наноструктурированного покрытия на основе шиповидных частиц.

Характеристики	Типы покрытия						
образцов	Шиповидные наночастицы (шипы)						
	Условия синтеза						
Концентрация ПАВ, М/л	0,5						
Плотность тока, мА см ⁻²	5-6						
Время осаждения, мин	3-5						
Размерные характеристики							
Средний размер частиц, нм	90-110						
Толщина слоя, мкм	1,5						
S реальная /	<u> 9 9×107</u>						
S геометрическая (на 1 см ²)	8,8^10						
Цикл	ическая вольтамперометрия						
Пиковые потенциалы							
E _f , B	-0,14						
E _b , B	-0,40						
Пиковые плотности тока							
I _f , мА см ⁻²	19						
I _b , мА см ⁻²	3						
Газот	ранспортные характеристики						
Плотность потока водорода, ммоль $c^{-1} M^{-2}$	19,7						

3.2.3 Пирамидальные наночастицы

Образцы Pd-25%Ag пленок, модифицированные третьим типом покрытий, были синтезированы методом электролитического осаждения с изменением следующих параметров: время осаждения составило 4-6 минут, в рабочий раствор был добавлен ПАВ – тетрабутиламмоний бромид в концентрации 0,1 М, плотность тока при осаждении составила 3-4 мA см⁻².

Микрофотографии поверхности Pd-25%Ag пленок, представленные на рисунке 40, позволили исследовать морфологию синтезированного модификатора третьей серии на основе пирамидальных Pd-наночастиц.

СЭМ-изображения продемонстрировали кристаллическую пирамидальную форму частиц. Вероятно, влияние на полученную морфологию частиц оказало изменение таких параметров синтеза как состав рабочего раствора путем снижения концентрации ПАВа и несколько сниженная плотность тока осаждения, а следовательно, и ещё более сниженная скорость осаждения частиц на подложку – пленку Pd-25% Ag. Добавление ПАВа, вероятно, позволило направить рост граней частиц в высокоиндексном направлении, в то время как снижение плотности тока осаждение дало возможность частицам выстраиваться в более сложные формы – пирамиды, образованные двойникованными частицами. Характерный размер синтезированных на поверхности Pd-25% Ag пленок агломератов пирамидальных частиц составил 90-110 нм (рисунок 41). Средняя толщина модифицирующего функционального слоя составила 1,5 мкм.



Рисунок 40 – Микрофотографии поверхности образцов Pd-25% Ад пленок, модифицированные пирамидальными частицами

Обработку полученных СЭМ-изображений проводили в программе Gwyddion (рисунок 42). Были получены профили поверхности образца и основные статистические данные (рисунок 43). Зафиксированный максимальный перепад высот составил порядка 0,81 мкм. Согласно полученным данным, средняя шероховатость поверхности составила 179 нм, в то время как реальная площадь поверхности составила порядка 138 мкм². Полученное значение площади поверхности показало увеличение в 9,6×10⁷ раза при расчете на 1 см² геометрической площади пленки.



Рисунок 41 – Диаграмма распределения агломератов пирамидальных наночастиц в составе модифицирующего покрытия Pd-25%Ag пленок по размерам



Рисунок 42 – Статистические параметры поверхности образца Pd-25% Ад пленки, модифицированной пирамидальными наночастицами



Рисунок 43 – Профиль поверхности образца Pd-25% Ад пленки, модифицированной пирамидальными наночастицами

Полученные образцы модифицированных пленок третьей серии были исследованы в реакции окисления метанола для определения их каталитических характеристик. Циклические вольтамперограммы подготовленных образцов были сняты в диапазоне потенциалов от -0.9 до +0.5 В на скорости сканирования 50 мВ с⁻¹ при комнатной температуре (25 °C) согласно методике, описанной в п. 2.4. Как видно из рисунка 44, образец, модифицированный пирамидальными наночастицами (НЧп) продемонстрировал величину пиковой плотности тока до 58 мА см⁻² в реакции окисления метанола в щелочной среде. Полученное значение до 24 раз выше, по сравнению с Pd-25% Ад электродом без покрытия. Отрицательное смещение пикового потенциала указывает на хорошие каталитические свойства катализатора по отношению к реакции окисления метанола.

Исследована температурная зависимость плотности проникающего потока водорода для разработанных мембранных материалов на основе Pd-25% Ag. В процессе экспериментов температура изменялась от 25 до 200 °C. Из рисунка 45 видно, что поток водорода для модифицированной мембраны до 3,7 раза выше,

чем для мембраны без покрытия, и достигает значений порядка 21,9 ммоль с⁻¹ м⁻² при 200 °C.



Рисунок 44 – Циклические вольтамперограммы образца третьей серии модифицированных Pd-25% Ag пленок в реакции щелочного окисления метанола



Рисунок 45 – Температурная зависимость плотности проникающего потока водорода при избыточном давлении 0,3 МПа для образца третьей серии модифицированных Pd-25% Ад пленок

Параметры синтеза, размерные и каталитические характеристики образцов Pd-25% Ag пленок, модифицированных пирамидальными наночастицами, приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристики наноструктурированного покрытия на основе пирамидальных частиц.

Характеристики	Типы покрытия						
образцов	Пирамидальные наночастицы (пирамиды)						
	Условия синтеза						
Концентрация ПАВа, М	0,1						
Плотность тока, мА см ⁻²	3-4						
Время осаждения, мин	4-6						
Размерные характеристики							
Средний размер частиц, нм	90-110						
Толщина слоя, мкм	1,5						
S реальная /	0.6×10 ⁷						
S геометрическая (на 1 см ²)	9,0^10						
Цикл	ическая вольтамперометрия						
Пиковые потенциалы							
E _f , B	-0,16						
E_b, B	-0,38						
Пиковые плотности тока							
I _f , мА см ⁻²	58						
I _b , мА см ⁻²	9						
Газот	ранспортные характеристики						
Плотность потока водорода, ммоль $c^{-1} M^{-2}$	21,9						

3.2.4 Игловидные наночастицы

Образцы Pd-25%Ag пленок, модифицированные четвертым типом покрытий, были синтезированы методом электролитического осаждения с изменением следующих параметров: время осаждения составило 5-7 минут, в рабочий раствор был добавлен ПАВ – тетрабутиламмоний бромид в концентрации 0,05 M, плотность тока при осаждении составила 1-2 мA см⁻².

Микрофотографии поверхности Pd-25%Ag пленок, представленные на рисунке 46, позволили исследовать морфологию синтезированного модификатора четвертой серии на основе игловидных Pd-наночастиц. СЭМ-изображения продемонстрировали специфическую форму частиц – широкие плавники, заостренные к концу. Заостренные концы, напоминали по форме иглы

в продольной проекции. Вероятно, влияние на полученную морфологию частиц оказало изменение таких параметров синтеза как состав рабочего раствора путем снижения концентрации ПАВ и сниженная плотность тока осаждения, а, следовательно, и значительно сниженная скорость осаждения частиц на подложку. Добавление ПАВ, вероятно, позволило направить рост граней частиц в высокоиндексном направлении, в то время как снижение плотности тока осаждение дало возможность частицам выстраиваться в более сложные формы. Характерная длина синтезированных на поверхности Pd-25%Ag пленки игловидных агломератов частиц составил 100-120 нм (рисунок 47). Средняя толщина модифицирующего функционального слоя составила 1,5 мкм.



Рисунок 46 – Микрофотографии поверхности образцов Pd-25% Ад пленок, модифицированных игловидными частицами



Рисунок 47 – Диаграмма распределения игловидных агломератов наночастиц в составе модифицирующего покрытия Pd-25%Ag пленок по длине

Обработку полученных СЭМ-изображений проводили в программе Gwyddion (рисунок 48). Были получены профили поверхности образца и основные статистические данные (рисунок 49). Зафиксированный максимальный перепад высот составил порядка 0,81 мкм. Согласно полученным данным, средняя шероховатость поверхности составила 213 нм, в то время как реальная площадь поверхности составила порядка 149 мкм². Полученное значение площади поверхности показало увеличение в 10,3×10⁷ раза при расчете на 1 см² геометрической площади пленки.



Рисунок 48 – Статистические параметры поверхности образца Pd-25% Ag пленки, модифицированной игловидными наночастицами

Полученные образцы модифицированных пленок четвертой серии были исследованы в реакции окисления метанола для определения их каталитических характеристик. Циклические вольтамперограммы подготовленных образцов были сняты в диапазоне потенциалов от -0.9 до +0.5 В на скорости сканирования 50 мВ с⁻¹ при комнатной температуре (25 °C) согласно методике, описанной в п. 2.4. Как видно из рисунка 50, образец, модифицированный игловидными наночастицами (НЧи) продемонстрировал величину пиковой плотности тока до 60 мА см⁻² в реакции окисления метанола в щелочной среде. Полученное значение до 25 раз выше, по сравнению с Pd-25% Ад электродом без покрытия. Отрицательное смещение пикового потенциала указывает на хорошие каталитические свойства катализатора по отношению к реакции окисления метанола.



Рисунок 49 – Профиль поверхности образца Pd-25% Ад пленки, модифицированной игловидными наночастицами



Рисунок 50 – Циклические вольтамперограммы образца четвертой серии модифицированных Pd-25% Ag пленок в реакции щелочного окисления метанола

Исследована температурная зависимость плотности проникающего потока водорода для разработанных мембранных материалов на основе Pd-25%Ag. В процессе экспериментов температура изменялась от 25 до 200 °C. Из рисунка 51 видно, что поток водорода для модифицированной мембраны до 5 раз выше, чем для мембраны без покрытия, и достигает значений порядка 29,6 ммоль с⁻¹ м⁻² при 200 °C.



Рисунок 51 – Температурная зависимость плотности проникающего потока водорода при избыточном давлении 0,3 МПа для образца четвертой серии модифицированных Pd-25% Ад пленок

Параметры синтеза, размерные и каталитические характеристики образцов Pd-25% Ag пленок, модифицированных игловидными наночастицами, приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики наноструктурированного покрытия на основе игловидных частиц.

Характеристики	Типы покрытия						
образцов	Игловидные наночастицы (иглы)						
Условия синтеза							
Концентрация ПАВа, М	0,05						
Плотность тока, мА см ⁻²	1-2						
Время осаждения, мин	5-7						
Размерные характеристики							
Средний размер частиц, нм	100-120						
Толщина слоя, мкм	1,5						
S реальная /	10.3×10^{7}						
S геометрическая (на 1 см ²)	10,5^10						
Цикл	ическая вольтамперометрия						
Пиковые потенциалы							
E _f , B	-0,14						
E_b, B	-0,39						
Пиковые плотности тока							
I _f , мА см ⁻²	60						
I _b , мА см ⁻²	6						
Газот	ранспортные характеристики						

3.2.5 Звездообразные наночастицы

Образцы Pd-25%Ag пленок, модифицированные пятым типом покрытий, были синтезированы методом электролитического осаждения с изменением следующих параметров: время осаждения составило 5-10 минут, в рабочий раствор был добавлен ПАВ – тетрабутиламмоний бромид в концентрации 0,025 М, плотность тока при осаждении составила 0,25-0,5 мА см⁻².

Микрофотографии поверхности Pd-25% Ад пленок, представленные на рисунке 52, позволили исследовать морфологию синтезированного модификатора пятой серии на основе звездообразных Рd-наночастиц. СЭМизображения демонстрируют частицы в составе модификатора, напоминающие по форме пятиконечные звезды. Вероятно, влияние на полученную морфологию частиц оказало изменение условий синтеза. Значительное снижение плотности тока, а следовательно, скорости осаждения частиц на подложку, позволило частицам выстраиваться в четко определенные формы, которые не достигались подходами. Также немаловажную роль сыграла выбранная другими Сниженная концентрация ПАВ, концентрация ПAB. ПО сравнению с предыдущими сериями синтеза, позволила активизировать рост частиц в сторону граней с высоким индексом в процессе двойникования благодаря умеренному покрытию поверхности молекулами ПАВ. Такое решение дало возможность частицам сформировать крупные наночастицы с симметрией пятого порядка, которая считается запрещенной в классической кристаллографии, однако была достигнута на наноразмерном уровне. Характерный размер синтезированных на поверхности Pd-25% Ад пленки агломератов звездообразных частиц по диаметру описанной окружности составил 90-100 нм (рисунок 53). Средняя толщина модифицирующего функционального слоя составила 1,5 мкм.



Рисунок 52 – Микрофотографии поверхности образцов Pd-25% Ад пленок, модифицированных звездообразными частицами



Рисунок 53 – Диаграмма распределения агломератов звездообразных наночастиц в составе модифицирующего покрытия Pd-25%Ag пленок по размерам диаметра описанной окружности

Обработку полученных СЭМ-изображений проводили в программе Gwyddion (рисунок 54). Были получены профили поверхности образца и основные статистические данные (рисунок 55). Зафиксированный максимальный перепад высот составил порядка 0,81 мкм. Согласно полученным данным, средняя шероховатость поверхности составила 286 нм, в то время как площадь поверхности составила порядка 203 мкм². Полученное значение площади поверхности показало увеличение в 14,1×10⁷ раза при расчете на 1 см² геометрической площади пленки.



Рисунок 54 – Статистические параметры поверхности образца Pd-25% Ag пленки, модифицированной звездообразными наночастицами

Полученные образцы модифицированных пленок пятой серии были исследованы в реакции окисления метанола для определения их каталитических характеристик. Циклические вольтамперограммы подготовленных образцов были сняты в диапазоне потенциалов от -0.9 до +0.5 В на скорости сканирования 50 мВ с⁻¹ при комнатной температуре (25 °C) согласно методике, описанной в п. 2.4. Как видно из рисунка 55, образец, модифицированный звездообразными наночастицами (НЧз) продемонстрировал величину пиковой плотности тока до 141 мА см⁻² в реакции окисления метанола в щелочной среде. Полученное значение до 60 раз выше, по сравнению с Pd-25% Ад электродом без покрытия. Отрицательное смещение пикового потенциала указывает на хорошие каталитические свойства катализатора по отношению к реакции окисления метанола.



Рисунок 50 – Профиль поверхности образца Pd-25% Ад пленки, модифицированной звездообразными наночастицами



Рисунок 55 – Циклические вольтамперограммы образца пятой серии модифицированных Pd-25% Ag пленок в реакции щелочного окисления метанола

Исследована температурная зависимость плотности проникающего потока водорода для разработанных мембранных материалов на основе Pd-25% Ag. В процессе экспериментов температура изменялась от 25 до 200 °C. Из рисунка 56 видно, что поток водорода для модифицированной мембраны до 7 раз выше, чем

для мембраны без покрытия, и достигает значений порядка 41,4 ммоль с⁻¹ м⁻² при 200 °C.



Рисунок 56 – Температурная зависимость плотности проникающего потока водорода при избыточном давлении 0,3 МПа для образца пятой серии модифицированных Pd-25% Ад пленок

Параметры синтеза, размерные и каталитические характеристики образцов Pd-25% Ag пленок, модифицированных звездообразными наночастицами, приведены в таблице 8.

Таблица	8 –	Характеристики	наноструктурированного	покрытия	на	основе
игловидн	ых ча	астиц.				

Характеристики	Типы покрытия						
образцов	Звездообразные наночастицы (звезды)						
Условия синтеза							
Концентрация ПАВа, М	0,025						
Плотность тока, мА см ⁻²	0,25-0,5						
Время осаждения, мин	5-10						
Размерные характеристики							
Средний размер частиц, нм 90-100							
Толщина слоя, мкм	1,5						
S реальная /	14.1×10^{7}						
S геометрическая (на 1 см ²)	14,1^10						
Цикл	ическая вольтамперометрия						
Пиковые потенциалы							
E _f , B	-0,15						
E _b , B	-0,35						
Пиковые плотности тока	Пиковые плотности тока						

I _f , мА см ⁻²	141				
I _b , мА см ⁻²	38				
Газотранспортные характеристики					
Плотность потока водорода, ммоль $c^{-1} m^{-2}$	41,4				

3.3 Адгезия наноструктурированных покрытий

Исследована адгезионная прочность синтезированных наноструктурированных покрытий в зависимости от методики подготовки (с поляризацией / без поляризации) модифицируемых пленочных материалов в условиях термоциклирования. Модифицирующие покрытия высокую механическую устойчивость продемонстрировали В условиях термоциклирования в интервале температур 100-400°С. Только в случае образцов, подготовленных без поляризации, наблюдалось растрескивание 10 % 400°C. 50 часов работы при Отслаивания покрытия после наноструктурированного покрытия зафиксировано не было, что свидетельствует о хорошей адгезии и устойчивости разработанных модифицирующих покрытий.

3.4 Исследование электрокаталитических характеристик наноструктурированных модификаторов

Полученные на предыдущих этапах образцы модифицированных пленок были исследованы в реакции окисления метанола для определения их каталитических характеристик.

3.4.1 Исследование активной площади поверхности

Исследовано влияние морфологии поверхности синтезированных модификаторов на изменение активной площади поверхности пленочных материалов Pd-25% Ag, используемых в качестве электродов. Электрохимически активную площадь поверхности (ECSA) катализаторов вычисляли через

площадь пика восстановления PdO, взятого из циклических вольтамперограмм, полученных в растворе 1 М NaOH (рисунок 57). Она рассчитывалась по следующему уравнению:

$$ECSA = \frac{Q}{c}$$
,

где Q – интеграл от площади пика снижения заряда PdO, с – заряд, необходимый для восстановления монослоя PdO.

Электрохимически активная площадь поверхности электрода со звездообразными наночастицами (НЧз) (50,4 см²) значительно больше, чем игольчатыми (НЧи) (14,1 см²), пирамидальными (НЧп) (4,3 см²), шиповидными (НЧш) (3,9 см²) и классическими шарообразными (НЧкл) (3,8 см²), что указывает на лучшую кинетику реакции (таблица 9).



Рисунок 57 – Циклические вольтамперограммы полученных образцов модифицированных Pd-25% Ag пленок в растворе 1 M NaOH.

Таблица 9 – Параметры синтезированных наноструктурированных материалов.

Характеристики		Ти	іпы покрытиі	й	
образцов	НЧз	НЧи	НЧп	НЧш	НЧкл
Геометрическая					
площадь	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
электрода, см ²					

Реальная площадь электрода, см ²	2,5	1,9	1,7	1,6	1,5
ECSA, cM^2	50,4	14,1	4,3	3,9	3,8

3.4.2 Циклическая вольтамперометрия

Каталитическая активность синтезированных наночастиц на основе форм была палладия различных исследована методом циклической вольтамперометрии в реакции окисления метанола в щелочной среде. Циклические вольтамперограммы были сняты в растворе 1 М NaOH с 0,5 М СН₃ОН при скорости развертки потенциала 50 мВ c^{-1} в интервале от -0,9 В до 0,5 В. На рисунке 58 для каждого электрода с модифицирующим покрытием и без него можно наблюдать два необратимых пика тока при прямом и обратном сканировании. В реакции окисления метанола анодная пиковая плотность тока при прямой развертке указывает на дегидрирование адсорбированного метанола с образованием хемосорбированных частиц, адсорбированных Pd, таких как окись углерода (СО). Образовавшиеся частицы СО могут действовать как электрокаталитический яд, тогда как пиковая плотность тока при обратной развертке в основном объясняется окислением адсорбированных частиц. Процесс окисления метанола на Pd-покрытии можно описать следующим образом:

при прямом сканировании:

 $Pd + CH_3OH \rightarrow Pd - (CH_3OH)$ адс $Pd - (CH_3OH)$ адс $\rightarrow Pd - (CO) + 4H^+ + 4e^ Pd + H_2O \rightarrow Pd - (OH)$ адс $+ H^+ + e^-$

при обратном сканировании:

 $Pd - (CO)aдc + Pd - (OH)aдc \rightarrow Pd + CO_2 + H + e^-$

Полученные результаты каталитической активности можно оценить по трем основным параметрам: прямого анодного пикового тока, начального окислительного потенциала и толерантности к СО.

Как видно из рисунка 58, НЧз (141 мА см⁻²) продемонстрировали более высокую пиковую плотность тока и, следовательно, лучшую активность, по сравнению с НЧи (60 мА см⁻²), НЧп (58 мА см⁻²), НЧш (19 мА см⁻²) и НЧкл (18 мА см⁻²) для реакции окисления метанола в щелочной среде. В особенности значительную разница была зафиксирована относительно немодифицированного Pd-25% Ag электрода (2 мА см⁻²). Создание особой морфологии частиц значительно повышает каталитическую активность по отношению к реакции окисления метанола в щелочном электролите. Это можно объяснить увеличением как удельной площади поверхности, так И электрохимически активной, особенно для частиц особых форм. Такая морфология модифицирующего покрытия приводит к большему количеству активных центров, что позволяет лучше взаимодействовать с реагентами и промежуточными продуктами в процессе окисления метанола.



Рисунок 58 – Циклические вольтамперограммы полученных образцов модифицированных Pd-25% Ag пленок в реакции щелочного окисления метанола.

Потенциал начала для всех типов наночастиц находится в отрицательной области значений, что указывает на то, что метанол может легче окисляться, а интермедиаты СО, образующиеся в процессе окисления метанола, могут легче

удаляться. Начальный потенциал с более положительным сдвигом указывает на меньшую адсорбцию метанола на поверхности катализатора из-за сильно адсорбированных углеродистых частиц, что в свою очередь приводит к уменьшению отклика тока при определенном потенциале.

Отношение пика окисления при прямом токе (I_f) к пику окисления при обратном токе (I_b) используется для исследования толерантности к яду от накопления углеродистых частиц на электрокатализаторах на основе Pd по отношению к реакции окисления метанола [211]. Высокие значения соотношения I_f/I_b, достигнутые всеми типами покрытий, демонстрируют эффективное окисление метанола и присутствие небольшого количества интермедиатов. Напротив, низкое значение I_f/I_b, как в случае пленок без покрытия, указывает на затрудненный процесс электроокисления метанола, предполагая меньшую адсорбцию спирта на поверхности катализатора, обусловленную чрезмерным накоплением углеродсодержащих промежуточных продуктов (таблица 10).

Таблица 10 – Электрохимические параметры синтезированных наноструктурированных материалов.

Характеристики	хи Типы покрытий							
образцов	НЧз	НЧи	НЧш	НЧкл				
Геометрическая								
площадь	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15			
электрода, см ²								
Реальная площадь	2.5	1.0	17	16	15			
электрода, см ²	2,3	1,9	1,/	1,0	1,5			
ECSA, cm^2	50,4	14,1 4,3 3,9		3,9	3,8			
	Циклич	еская вольта	мперометрия					
Пиковые потенциал	ы							
E _f , B	-0,15	-0,14	-0,16 -0,14		-0,16			
E_b, B	-0,35	-0,39	-0,38	-0,40	-0,41			
Пиковые плотности тока								
I _f , мА см ⁻²	141	60	58	19	18			
I _b , мА см ⁻²	38	6	9	3	2			
I _f / I _b	4	10	6	6	9			

образцы НЧз Поскольку показали себя лучше, чем другие модифицированные образцы пленок, по сочетанию критериев: наиболее высокого пикового тока, низкого потенциала и хорошей устойчивости к отравлению, исследование лимитирующей стадии проводили именно на них. На рисунке 59 представлены циклические вольтамперограммы электроокисления щелочной среде при различной скорости метанола В сканирования (10-100 мВ с⁻¹). Как видно из рисунка 59а, по мере увеличения скорости развертки прямой пиковый ток возникает при более высоких пиковых потенциалах. Пиковый ток при прямой развертке также увеличивается за счет увеличения скорости развертки. Следовательно, ток линейно пропорционален квадратному корню из скорости развертки. На рисунке 596 представлен график пикового тока и квадратного корня из скорости развертки. Окисление метанола НЧз контролироваться диффузионным процессом, на может что обуславливается увеличением пиковой плотности тока с увеличением скорости сканирования во время потенциометрического сканирования [212].



 а) Циклические вольтамперограммы образцов модифицированных Pd-25% Ag пленок в реакции щелочного окисления метанола при различных скоростях развертки; б) График зависимости пиковой плотности тока от квадратного корня из скорости сканирования

Рисунок 59 – Исследование стадии, ограничивающей реакцию окисления метанола на синтезированных образцах НЧз

3.4.3 Хроноамперометрическое исследование

Долговременная стабильность является еще одним важным фактором, влияющим на практическое применение катализаторов. Известно, что некоторые образующиеся углеродистые частицы, В результате окислительновосстановительных реакций на поверхности Pd-наночастиц, легко вызывают катализаторов [213]. Проведены исследования инактивацию методом хроноамперометрии с целью изучения электрокаталитической стабильности разработанных модификаторов в реакции окисления метанола в щелочной среде при приложенном потенциале -0,3 В. На рисунке 60 показано поведение пиковой плотности тока в зависимости от времени. Исследования стабильности были проведены для всех образцов в растворе 1 М NaOH + 0,5 М CH₃OH в течение 2400 с. Как видно из рисунка 60, плотности тока для всех образцов первоначально быстро падали, главным образом из-за образования хемосорбированных частиц, содержащих группы C=O, на активных центрах Pd, а затем медленно стабилизировались. Примечательно, что электрод, cM^{-2}) модифицированный НЧз (0, 26)мΑ давал более высокую потенциостатическую стабилизировавшуюся плотность тока (I_{cr}), за ним следовали электроды с НЧи (0,14 мА см⁻²), НЧш (0,10 мА см⁻²), НЧп $(0.99 \text{ мA см}^{-2})$ и НЧкл $(0.03 \text{ мA см}^{-2})$. Хроноамперометрические исследования подтвердили, что модификаторы на основе наночастиц особой морфологии имеют лучшие каталитические характеристики в стационарном состоянии по сравнению с классическими. Повышенная стабилизировавшаяся плотность тока, формой вероятно, связана неклассической С наночастиц В составе модификаторов, что наблюдалось и в исследованиях методом циклической вольтамперометрии (таблица 10).



Рисунок 60 – Хроноамперометрия полученных образцов модифицированных Pd-25% Ад пленок в реакции щелочного окисления метанола.

Таблица 11 — Электрохимические параметры синтезированных наноструктурированных материалов.

Характеристики	Типы покрытий							
образцов	НЧз	НЧи	НЧп	НЧш	НЧкл			
Геометрическая								
площадь	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15			
электрода, см ²								
Реальная площадь	25	10	17	16	15			
электрода, см ²	2,5	1,7	1,/	1,0	1,5			
ECSA, cM^2	50,4	14,1 4,3 3,9		3,9	3,8			
	Циклич	еская вольта	мперометрия					
Пиковые потенциал	51							
E _f , B	-0,15	-0,14	-0,16	-0,14	-0,16			
E _b , B	-0,35	-0,39	-0,38	-0,40	-0,41			
Пиковые плотности	тока							
I _f , мА см ⁻²	141	60	58	19	18			
I _b , мА см ⁻²	38	6	9	3	2			
I _f / I _b	f / I _b 4		10 6		9			
	X	Гроноампером	етрия					
I _{ст} , мА см ⁻²	0,26	0,14	0,09	0,1	0,03			

3.5 Исследование газотранспортных характеристик наноструктурированных Pd-Ag мембран

Известно, что транспорт водорода через мембраны на основе палладия лимитируется либо процессами, происходящими на поверхности (ассоциативная

адсорбция и рекомбинативная десорбция), либо диффузией в объеме. Принято считать, что при высоких температурах (более 250-300 °C) процесс переноса водорода лимитируется диффузией, при низких (менее 250-300 °C) соответственно поверхностными процессами. Следует учитывать, что в зависимости от толщины мембраны пороговая температура может изменяться. Например, для мембран толщиной порядка 1 мкм, согласно общепринятой и до сих пор основополагающей модели T.L. Ward и T. Dao [214], такой граничной температурой будет порядка 350 °C. Решением проблемы диффузионного ограничения производительности стало снижение толщины мембраны. Тем не менее использование достаточно тонких мембран на носителях сильно ограничено из-за сложностей в изготовлении и низкой селективности.

Проблема поверхностного лимитирования переноса водорода через мембраны на основе палладия остается до конца не решенной. В связи с этим исследования проницаемости в низкотемпературной области практически отсутствуют. Одним из способов снижения влияния поверхности является её активация. Например, группа под руководством R. Bredesen [169] для активации поверхности Pd-23% Ад мембраны использовали термообработку на воздухе, способствующую освобождению каталитически активных центров. Полученный результат доказывает возможность преодоления поверхностных ограничений путем активации поверхности мембраны, т.е. увеличения её рабочей площади. Тем не менее данный метод не дает высокой эффективности при достаточно низких температурах. Очистку поверхности разными методами в последние годы исследовал В.М. Иевлев, например в работе [139] исследовано влияние поверхностной ламповой обработки на водородопроницаемость мембранной фольги, полученной прокаткой слитка твердого раствора Pd-Cu. Показано, что такая обработка приводит к удалению продуктов сорбции с поверхности мембраны и существенному улучшению водородопроницаемости мембран при температурах до 300°С.

Одним из наиболее действенных методов представляется увеличение рабочей поверхности мембраны путем нанесения высокодисперсных сорбентов

водорода, к которым относятся платиновые металлы. В данной работе поверхность мембран модифицировали покрытием из наноразмерных Pd-частиц разных форм от классических до сложной геометрии. Такое функциональное покрытие обладало значительно большим количеством активных центров, по сравнению с исходным гладким материалом. Предполагалось, что такая стратегия положительно повлияет на снижение энергетического барьера диссоциации и/или рекомбинации молекул водорода на поверхности мембраны, что приведет к увеличению скорости проникновения водорода. Достижение такого результата станет возможным благодаря повышенной адсорбционной активности поверхности за счет роста количества активных центров.

модифицирующего Исследовано влияние наноструктурированного покрытия на газотранспортные характеристики образцов Pd-25% Ag пленок в качестве мембран в процессах переноса водорода. Эксперименты по измерению плотности потока разработанных мембранных материалов проводились при низких температурах порядка 25-200 °C, поскольку в данном температурном диапазоне ожидался наибольший эффект от нанесения модифицирующего функционального Этот эффект достижим благодаря слоя. ускорению оказывающих превалирующее влияние поверхностных процессов, при достаточно низких температурах.

3.5.1 Определение лимитирующей стадии переноса водорода через наноструктурированные Pd-Ag мембраны

Серия экспериментов была нацелена на определение лимитирующей стадии переноса водорода через разработанные мембранные материалы в условиях достаточно низких температур. Для этого была проанализирована зависимость плотности проникающего потока водорода через изготовленные мембраны от избыточного давления (рисунок 61а). В процессе измерений давление повышалось до 0,3 МПа. Наивысшими значениями плотности потока обладали мембраны, модифицированные НЧз – 14 ммоль с⁻¹ м⁻². Полученное

значение оказалось в 2,2 раза выше, по сравнению с классическим Исследуемые образцы мембран модификатором. продемонстрировали следующую последовательность по величине значений: НЧз – 14 ммоль с⁻¹ м⁻², НЧи – 9 ммоль с⁻¹ м⁻², НЧп – 7 ммоль с⁻¹ м⁻², НЧш – 6,5 ммоль с⁻¹ м⁻² и НЧкл – 6 ммоль с⁻¹ м⁻². Полученные значения до 12,4 раз превышали значения для Pd-25%Ag без мембраны покрытия, демонстрирующей практически нерегистрируемый поток в выбранных условиях эксперимента. Представленные на рисунке 61 кривые наглядно демонстрируют переход от лимитирования процесса переноса водорода поверхностными стадиями к лимитированию диффузией. Полученные значения плотности водорода потока для немодифицированной мембраны хорошо аппроксимируются линией первого порядка со значением n=1, что позволяет говорить о режиме лимитирования поверхностью. Такая картина достаточно характерна для палладийсодержащих мембран в условиях низких температур. Однако, ситуация кардинально меняется для модифицированных мембран, где кривые демонстрируют плавный переход к лимитированию процесса сочетанием поверхностных стадий и диффузии (показатель n < 1 и стремится к 0,5). Данное явление может быть обусловлено очевидным ускорением поверхностных процессов, достигнутым путем активной по отношению к водороду площади поверхности увеличения мембраны.



 а) Зависимость плотности потока водорода от избыточного давления при температуре 100 °С для всех типов полученных мембран; б) Зависимость плотности потока водорода от избыточного давления для мембран, модифицированных звездообразными наночастицами; в) Зависимость плотности потока водорода от избыточного давления для мембран, модифицированных шарообразными наночастицами

Рисунок 61 – Зависимость плотности потока водорода от избыточного давления для Pd-25% Ад мембран

3.5.2 Зависимость плотности потока водорода через наноструктурированные Pd-Ag мембраны от температуры

Исследована температурная зависимость плотности проникающего потока водорода для разработанных мембранных материалов на основе Pd-25%Ag. В процессе экспериментов температура изменялась от 25 до 200 °C. На рисунке 62 показаны соответствующие потоки водорода для каждой из исследуемых мембран.



Рисунок 62 – Температурная зависимость плотности проникающего потока водорода при избыточном давлении 0,3 МПа для всех типов полученных мембран

Значения плотности потока для модифицированных мембран более чем на порядок превышают значения для Pd-25% Ag мембран без покрытия. Очевидно, такой результат достигнут не только путем увеличения шероховатости с помощью нанесения развитого модифицирующего слоя, но и вследствие активации поверхности мембраны, путем создания особой морфологией слоя с увеличенным количеством активных центров. Также наблюдались различия в величине проникающих потоков мембран, модифицированных разными типами покрытий. Наивысшей плотностью потока – 41 ммоль с⁻¹ м⁻² – обладала мембрана с НЧз, чуть меньшие значения продемонстрировала мембрана НЧи – 30 ммоль с⁻¹ м⁻², ещё меньшие значения показала НЧп – 22 ммоль с⁻¹ м⁻² и замыкающими в этом ряду стали мембраны с НЧш – 20 ммоль с⁻¹ м⁻² и НЧкл – 19 ммоль с⁻¹ м⁻². Продемонстрированная разница в значениях плотности проникающих потоков водорода обусловлена различиями в морфологии наночастиц, синтезированных в составе модифицирующего слоя.

	Тип покрытия											
	НЧз		НЧи		НЧп		Н	Чш	Н	Чкл	Без модификатора	
T, ℃	J, MMOJIB C ⁻¹ M ⁻²	Р×10 ⁻⁹ , моль с ⁻¹ м ⁻¹ Па ^{0,5}	J, MMOJIB C ⁻¹ M ⁻²	Р×10 ⁻⁹ , моль с ⁻¹ м ⁻¹ Па ^{0,5}	J, MMOJIB C ⁻¹ M ⁻²	Р×10 ⁻⁹ , моль с ⁻¹ м ⁻¹ ∏а ^{0,5}	J, ммоль с ⁻¹ м ⁻²	Р×10 ⁻⁹ , моль с ⁻¹ м ⁻¹ ∏а ^{0,5}	J, ммоль с ⁻¹ м ⁻²	Р×10 ⁻⁹ , моль с ⁻¹ м ⁻¹ Па ^{0,5}	J, MMOJIB C ⁻¹ M ⁻²	Р×10 ⁻⁹ , моль с ⁻¹ м ⁻¹ Па ^{0,5}
25	5,9	0,56	4,9	0,47	3,9	0,37	3,5	0,34	2,9	0,28	0,06	0,005
30	6,4	0,61	5,1	0,48	4,0	0,38	3,6	0,34	3,2	0,30	0,08	0,007
40	7,2	0,69	5,7	0,54	4,1	0,39	3,8	0,36	3,5	0,33	0,09	0,008
50	7,9	0,75	6,3	0,59	5,1	0,48	4,3	0,41	3,9	0,37	0,1	0,01
60	8,9	0,84	7,6	0,72	5,8	0,55	5,0	0,47	4,2	0,39	0,2	0,02
70	9,6	0,91	8,3	0,79	6,4	0,61	5,5	0,52	4,6	0,44	0,6	0,06
80	10,7	1,02	8,8	0,84	6,8	0,64	5,9	0,56	4,9	0,46	0,8	0,07
90	12,1	1,15	9,1	0,87	7,2	0,68	6,5	0,62	5,5	0,52	0,9	0,08
100	14,2	1,35	9,6	0,91	7,4	0,70	6,6	0,63	6,3	0,59	1,1	0,10
120	19,3	1,84	13,8	1,31	9,7	0,92	9,2	0,87	8,9	0,85	2,9	0,28
140	24,8	2,36	16,8	1,59	13,1	1,25	11,4	1,08	11,7	1,11	4,1	0,39
160	30,5	2,90	22,1	2,10	16,9	1,61	14,5	1,38	14,9	1,42	4,9	0,47
180	36,7	3,49	27,1	2,58	19,4	1,85	17,5	1,66	16,8	1,60	5,5	0,52
200	41,4	3,94	29,6	2,82	21,9	2,08	19,7	1,88	19,1	1,82	5,9	0,56

Таблица 12 – Зависимость водородопроницаемости модифицированных Pd-25% Ag мембран от температуры.

3.5.3 Селективность наноструктурированных Pd-Ag мембран

Исследована селективность разработанных мембранных образцов Pd-25% Ag, определяемая по соотношению потоков водорода к азоту. На рисунке 63 представлена зависимость селективности от избыточного давления для мембран сплава Pd-25% Ag.



 а) Зависимость селективности от избыточного давления для всех типов полученных мембран; б) Зависимость селективности от избыточного давления для мембран, модифицированных звездообразными наночастицами;
в) Зависимость селективности от избыточного давления для мембран, модифицированных шарообразными наночастицами

Рисунок 63 – Зависимость селективности от избыточного давления для Pd-25% Ад мембран

Зафиксировано незначительное снижение селективности в зависимости от градиента давления. Таким образом, наивысшей селективностью при давлении 0,3 МПа обладала мембрана, модифицированная НЧз – 3174. Полученные значения оказались несколько выше, чем для мембран, модифицированных другими типами покрытий: НЧи – 3037, НЧп – 2931, НЧш – 2832 и НЧкл – 2797. Значение селективности для модифицированных

мембран оказалось выше, чем для Pd-25% Ад мембраны без покрытия – до 2693. Продемонстрированная разница до 1,2 раза в селективности для разработанных модифицированных мембран и без модификатора обусловлена увеличением проникающего значительным потока водорода, что подтверждается и коррелирует с представленными выше данными по проницаемости. Однако все эти значения можно считать очень близкими с учетом погрешности измерения. При многократных циклах изменения давления гистерезисной зависимости не регистрировалось, что свидетельствует о механической устойчивости разработанных мембранных материалов к высоким градиентам давления.

3.5.4 Зависимость потока водорода через наноструктурированные мембраны разной толщины от температуры в процессе парового риформинга метанола

Разработанная технология была апробирована на мембранах палладиймедные и исследована в мембранном реакторе парового риформинга метанола. Исследована температурная зависимость потока водорода через немодифицированные модифицированные наноструктурированным И палладий-медные мембраны различной покрытием толщины. Микрофотографии поверхности мембран, представленные на рисунке 9, демонстрировали достаточно гладкую поверхность для немодифицированных пленок, в то время как для модифицированных – наблюдалось значительное увеличение развитости поверхности.



Рисунок 64 – Микрофотографии поверхности Pd-Cu мембран с немодифицированной (а) и модифицированной (б) поверхностями

Исследования проводились в проточном мембранном реакторе с катализатором Cu-Ni/TiO₂-In₂O₃ в диапазоне температур от 170 до 410 °C. На рисунке 10 представлены графики зависимости потока водорода от температуры в процессе парового риформинга метанола.



Рисунок 65 – Зависимость потока водорода от температуры для немодифицированных (1, 2, 5) и модифицированных (3, 4, 6) мембран толщиной: 1, 3 – 12 мкм; 2, 4 – 10 мкм; 5, 6 – 7 мкм.

Как и ожидалось, поток водорода через мембраны закономерно увеличивался с уменьшением их толщины. Также, согласно полученным данным, модифицированные мембраны обладали значительно большей проницаемостью, по сравнению с мембранами без модифицирующего покрытия. Такой результат, вероятно, обусловлен существенным ускорением процессов диссоциативной адсорбции и рекомбинативной десорбции на поверхности мембраны за счет увеличения развитости поверхности. Важную роль играет значительное увеличение числа активных по отношению к водороду сорбционных центров, обусловленное особой морфологией покрытия. Такой эффект приводит к большей концентрации сорбированного водорода на поверхности модифицированных мембран и повышает поток водорода через них.
Выводы к главе 3

1. Получены цельнометаллические пленки сплава Pd-25% Ag, обладающие оптимальными характеристиками механической прочности и прецизионности состава. Исследование пленок в качестве водородопроницаемых мембран позволило определить оптимальную толщину, позволившую достичь сочетания высокой проницаемости и селективности по водороду.

2. Синтезированы модифицирующие покрытия на основе Pd-наночастиц классических и специфических форм. Исследование зависимости формы наночастиц от параметров синтеза позволило более точно настроить каталитические свойства полученных наноструктурированных модифицирующих покрытий.

3. Исследованы каталитические характеристики разработанных наноструктурированных покрытий реакции окисления метанола. В Продемонстрирован значительный рост каталитической активности для звездообразных наночастиц (до 141 мА см⁻²), в сравнении с классическими и прочими формами. Это может быть обусловлено увеличенным количеством активных центров, а следовательно, и наибольшей электрохимически благодаря активной площадью поверхности, специфической форме наночастиц.

4. Исследованы газотранспортные характеристики разработанных наноструктурированных мембранных материалов в процессах переноса водорода. Продемонстрировано, что модификация Pd-25%Ag мембран значительно интенсифицирует транспорт водорода в условиях достаточно низких для данного процесса температур (до 200 °C). Полученные значения плотности потока для мембран, модифицированных звездообразными наночастицами, оказались до 2 раз выше, по сравнению с мембранами с классическим модификатором.

5. Исследована селективность разработанных наноструктурированных мембранных материалов. Продемонстрирована разница (до 1,2 раза) в

селективности для разработанных модифицированных мембран и без наноструктурированного покрытия, обусловленная значительным увеличением проникающего потока водорода, что подтверждается и коррелирует с представленными данными по проницаемости. Полученные данные также подтвердили отсутствие значимых дефектов и уплотнений в разработанных мембранах.

6. Полученные модифицированные мембранные материалы с высокой активностью и проницаемостью по водороду открывают путь к созданию на их основе устройств низкотемпературной очистки водорода методом парового риформинга.

выводы

1. Изучены закономерности влияния морфологии наноструктурированного палладиевого покрытия на процесс переноса водорода через мембраны на основе палладиевых сплавов и их каталитические свойства.

2. Разработана методика электрохимического синтеза, позволяющая Рd-наночастиц специфических покрытия на основе форм, получать отвечающих требованиям высокой прочности, устойчивости к дилатации и водородному охрупчиванию. С ее помощью на поверхности тонких Pd-25% Ag пленок синтезированы классические шарообразные, а также шиповидные, пирамидальные, игольчатые и звездообразные палладиевые наночастицы. Установлено, что пониженная плотность тока осаждения позволяет инициировать направленный рост частиц заданных форм.

3. Установлены закономерности влияния морфологии наноструктурированного покрытия на каталитическую активность Pd-Ag пленок в реакции окисления метанола. Показано значительное увеличение каталитической активности (до 8 раз) покрытия на основе звездообразных наночастиц (до 141 мA см⁻²), по сравнению с классическими наночастицами палладиевой черни (до 18 мA см⁻²).

4. Показано, что при температуре около 200 °C для немодифицированных Pd-25% Ag мембранных материалов наблюдается переход от лимитирования процесса транспорта водорода диффузией к лимитированию поверхностными процессами. При уменьшении толщины мембраны температура перехода к лимитированию транспорта водорода поверхностными процессами повышается.

5. Продемонстрировано значительное увеличение плотности проникающего потока водорода (до 12 раз) через модифицированные мембранные материалы, по сравнению с мембранами без модификатора в диапазоне температур 25-200 °C. Установлено, что нанесение

наноструктурированного покрытия интенсифицирует диссоциативную адсорбцию и рекомбинативную десорбцию, существенно ускоряя перенос водорода через мембрану. Мембраны с покрытием на основе наночастиц пентагональной симметрии демонстрируют значения плотности потока до 2 раз выше, по сравнению с классическими сферическими наночастицами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Gallucci F. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production / F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland // Chemical Engineering Science. – 2013. – V. 92. – P. 40-66.

2. Fromm E. Gases and Kohlenstof in Metallen / E. Fromm, E. Gebhardt. – Berlin: Springer-Verlag, 1976. – 747 p.

Стенина И.А. Перспективы развития водородной энергетики.
 Полимерные мембраны для топливных элементов и электролизеров / И.А.
 Стенина, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2024. – Т.
 № 1. – С. 19-32.

4. Fu L. Efficient hydrogen production and optional power generation through coal-assisted water electrolysis / L. Fu, S. Hao, H. Liao, W. Liu, Y. Zhang, H. Zhu, T. Liu, B. Chen, H. Xie // Chemical Engineering Journal. – 2025. – V. 503. – P. 158668.

5. Kadam R.S. Energy and environmental assessment of industrial-scale hydrogen production: Comparison of steam methane reforming, electrolysis, and Cu–Cl cycles / R.S. Kadam, P.R. Sutar, G.D. Yadav // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – V. 106. – P. 994-1005.

6. Arias I. An in-depth system-level assessment of green hydrogen production by coupling solid oxide electrolysis and solar thermal systems / I. Arias, A. Castillejo-Cuberos, F.G. Battisti, J.A. Romero-Ramos, M. Pérez, L.F. González-Portillo, L. Valenzuela, J. Cardemil, R. Escobar // Energy Conversion and Management. – 2025. – V. 327. – P. 119537.

7. Стенина И.А. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки (Обзор) / И.А. Стенина, Е.Ю. Сафронова, А.В. Левченко, Ю.А. Добровольский, А.Б. Ярославцев // Теплоэнергетика. – 2016. – № 6. – С. 4-18.

8. Kongjui W. Design of modular electrolysis and modular high-efficiency fuel cell systems for green hydrogen production and power generation with low emission

of carbon dioxide / W. Kongjui, W. Patthaveekongka, C. Jeraputra, P. Bumroongsri // Computers & Chemical Engineering. – 2025. – V. 198. – P. 109101.

9. Stenina I. Modern Technologies of Hydrogen Production / I. Stenina, A. Yaroslavtsev // Processes. – 2023. – V. 11, № 1. – P. 56.

Suen N.-T. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives // N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H.M. Chen / Chemical Society Reviews. – 2017. – V. 46. – P. 337-365.

Lee B. Which water electrolysis technology is appropriate?: Critical insights of potential water electrolysis for green ammonia production // B. Lee, D. Lim, H. Lee, H. Lim / Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – V. 143. – P. 110963.

 Kumar S.S. Boron-Doped Carbon nanoparticles supported palladium as an efficient hydrogen evolution electrode in PEM water electrolysis / S.S. Kumar, V. Himabindu // Renewable Energy. – 2020. – V. 146. – P. 2281-2290.

 Kumar S.S. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production / S.S. Kumar, H. Lim // Energy Reports. – 2022. – V. 8. – P. 13793-13813.

14. Kumar S.S. Synthesis of Polysulfone and zirconium oxide coated asbestos composite separators for alkaline water electrolysis // S.S. Kumar, S.U.B. Ramakrishna, D. Srinivasulu Reddy, D. Bhagawan, V. Himabindu / Journal of Chemical Engineering & Process Technology. – 2017. – V. 3. – P. 1035-1041.

 Vincent I. Comprehensive impedance investigation of low-cost anion exchange membrane electrolysis for large-scale hydrogen production / I. Vincent, EC. Lee, HM. Kim // Scientific Reports. – 2021. – V. 11. – P. 293.

 Lysova A.A. Proton conductivity of hybrid membranes based on polybenzimidazoles and surface-sulfonated silica / A.A. Lysova, I.A. Stenina, A.O. Volkov, I.I. Ponomarev, A.B. Yaroslavtsev // Solid State Ionics. – 2019. – V. 329. – P. 25-30.

17. Lysova A.A. New hybrid materials based on cardo polybenzimidazole PBI-O-PhT and modified silica with covalent silanol cross-linking / A.A. Lysova,

I.I. Ponomarev, A.B. Yaroslavtsev // Solid State Ionics. – 2024. – V. 414. – P. 116644.

18. Golubenko D.V. Proton conductivity and performance in fuel cells of grafted membranes based on polymethylpentene with radiation-grafted crosslinked sulfonated polystyrene / D.V. Golubenko, E.V. Gerasimova, A.B. Yaroslavtsev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46, № 32. – P. 16999-17006.

19. Lysova A.A. Effect of the nature of functional groups grafted on the surface of silica nanoparticles on properties of the hybrid proton-conductive membranes based on N-phosphorylated polybenzimidazole / A.A. Lysova, I.I. Ponomarev, A.B. Yaroslavtsev // Mendeleev Communications. – 2019. – V. 29, \mathbb{N}° 4. – P. 403-404.

 Стенина И.А. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты / И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 3. – С. 241-251.

21. New Technologies in Protective Coatings / edited by C. Giudice, G. Canosa // Protective Coatings for Low-Cost Bipolar Plates and Current Collectors of Proton Exchange Membrane Electrolyzers for Large Scale Energy Storage from Renewables / P. Lettenmeier, A.S. Gago, K.A. Friedrich. – London: IntechOpen, 2017. – Chapter 4. – 132 p.

Hydrogen and Fuel Cells Primers: Hydrogen, Biomass and Bioenergy.
 Integration Pathways for Renewable Energy Applications / edited by J.J. Lamb, B.G.
 Pollet // Traditional Routes for Hydrogen Production and Carbon Conversion / J.J.
 Lamb, M. Hillestad, E. Rytter, R. Bock, A.S.R. Nordgard, K.M. Lien, O.S. Burheim,
 B.G. Pollet. – Amsterdam: Elsevier, 2020. – Chapter 3. – P. 21-53.

23. Kadier A. Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals // A. Kadier, M.S. Kalil, P. Abdeshahian, K. Chandrasekhar, A. Mohamed, N.F. Azman, W. Logrono, Y. Simayi, A.A. Hamid / Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – V. 61. – P. 501-525.

24. Guo K. A novel tubular microbial electrolysis cell for high rate hydrogen production // K. Guo, A. Prevoteau, K. Rabaey / Journal of Power Sources. – 2017. – V. 356. – P. 484-490.

25. Badreldin A. A critical look at alternative oxidation reactions for hydrogen production from water electrolysis / A. Badreldin, E. Youssef, A. Djire, A. Abdala, A. Abdel-Wahab // Cell Reports Physical Science. – 2023. – V. 4, № 6. – P. 101427.

26. Jianlin L. Selection and evaluation method of hydrogen production system in hybrid electrolytic cell[J] / L. Jianlin, L. Zhonghao, Z. Wending, L. Guanghui, L. Ming. // High Voltage Engineering. – 2024. V. 50, № 6. – P. 2653-2662.

27. Wentao R. Development of an Efficient and Low-cost Composite Water Electrolysis Cell Technology and Equipment for Green Hydrogen Production [J] / R. Wentao, W. Wei, C. Fangwei // Shanghai Energy Conservation. – 2021. – V. 10. – P. 1069-1074.

28. Agredano-Torres M. Dynamic power allocation control for frequency regulation using hybrid electrolyzer systems / M. Agredano-Torres, Q. Xu, M. Zhang, L. Soder, A. Cornell // IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC): Conference paper. – Orlando: Power Sources Manufacturers Association, 2023. – P. 2991-2998.

29. Sheng Y. Capacity optimization model for ALK-PEM electrolysis hydrogen production systems considering the smoothing of wind and solar fluctuations / Y. Sheng, F. Yanfang, H. Junjie // Power System Protection and Control. 2024. – V. 52, No 1. - P. 85-96.

30. Jianlin L. Power distribution technology for hydrogen production systems based on hybrid electrolyzers / L. Jianlin, Z. Wending, L. Zhonghao // Automation of Electric Power Systems. -2023. $- N_{\text{P}} 1$. - P. 1-16.

Megia P.J. Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review / P.J. Megia, A.J. Vizcaino, J.A. Calles, A. Carrero // Energy and Fuels. – 2021. – V. 35, № 20. – P. 16403-16415.

Bian Z. Environmental issues from coal mining and their solutions / Z.
Bian, H.I. Inyang, J.L. Daniels, F. Otto, S. Struthers // Mining Science and Technology (China). – 2010. – V. 20, № 2. – P. 215-223.

33. Matamba T. A progress insight of the formation of hydrogen rich syngas from coal gasification / T. Matamba, S. Iglauer, A. Keshavarz // Journal of the Energy Institute. – 2022. – V. 105. – P. 81-102.

34. Bridgwater A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass // Chemical Engineering Journal. – 2003. – V. 91, № 2-3. – P. 87-102.

35. Rohit K. Anti-inflammatory and anti-granuloma activity of Berberis aristata DC. in experimental models of inflammation / K. Rohit, G.Y. Kumar, S. Surender // Indian Journal of Pharmacology. -2016. -V. 48, No 2. -P. 155-161.

36. Advances in Agriculture For Doubling Farmers' Income / edited by W. Hasan, L. Mehjabeen, S. Harikesh, Moinuddin, K. Awaneesh, C. Kota / Agricultural waste biomass utilization for energy production through gasification // S.L. Narnaware, N.L. Panwar. – BFC Publications, 2022. – P. 53-67.

37. Encyclopedia of Sustainable Technologies / edited by M.A. Abraham //
Gasification Technologies / E.G. Pereira, M.A. Martins. – Amsterdam: Elsevier,
2017. – P. 315-325.

38. Anukam A. Pre-processing of sugarcane bagasse for gasification in a downdraft biomass gasifier system: A comprehensive review / A. Anukam, S. Mamphweli, P. Reddy, E. Meyer, O. Okoh // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – V. 66. – P. 775-801.

39. Mazzoni L. Plasma gasification of municipal solid waste with variable content of plastic solid waste for enhanced energy recovery / L. Mazzoni, I. Janajreh // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42, № 30. – P. 19446-19457.

40. Minutillo M. Modelling and performance analysis of an integrated plasma gasification combined cycle (IPGCC) power plant / M. Minutillo, A. Perna, D. Di Bona // Energy Conversion and Management. – 2009. – V. 50, № 11. – P. 2837-2842.

41. Qiu J. Coal gasification in steam and air medium under plasma conditions: a preliminary study / J. Qiu, X. He, T. Sun, Z. Zhao, Y. Zhou, S. Guo, J. Zhang, T. Ma // Fuel Processing Technology. – 2004. – V. 85, № 8-10. – P. 969-982.

42. Young G.C. Municipal solid waste to energy conversion processes: economic, technical and renewable comparisons / G.C. Young. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. – 400 p.

43. Wei Z. Enabling large-scale enhanced hydrogen production in deep underground coal gasification in the context of a hydrogen economy / Z. Wei, L. Jiang, A. Hassanpouryouzband, S. Chen, Y. Chen, Y. Ju, L. Feng, K. Liu, J. Zhang, Z. Chen, S.M.F. Ali // Energy Conversion and Management. – 2025. – V. 325. – P. 119449.

44. Feng L. H2 production enhancement in underground coal gasification with steam addition: Effect of injection conditions / L. Feng, M. Dong, B. Qin, J. Pang, S. Babaee // Energy. – 2024. – V. 291. – P. 130379.

45. Stanczyk K. Dynamic experimental simulation of hydrogen oriented underground gasification of lignite / K. Stanczyk, A. Smolinski, K. Kapusta, M. Wiatowski, J. Swidrowski, A. Kotyrba, J. Rogut // Fuel. – 2010. – V. 89. – P. 3307-3314.

46. Stanczyk K. Experimental simulation of hard coal underground gasification for hydrogen production / K. Stanczyk, K. Kapusta, M. Wiatowski, J. Swidrowski, A. Smolinski, J. Rogut, A. Kotyrba // Fuel. – 2012. – V. 91, № 1. – P. 40-50.

47. Kapusta K. An experimental ex-situ study of the suitability of a high moisture ortho-lignite for underground coal gasification (UCG) process / K. Kapusta, M. Wiatowski, K. Stanczyk // Fuel. – 2016. – V. 179. – P. 150-155.

48. Yin Z. Experimental simulate on hydrogen production of different coals in underground coal gasification / Z. Yin, H. Xu, Y. Chen, T. Zhao, J. Wu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 48, № 19. – P. 6975-6985.

49. Encyclopedia of Physical Science and Technology / edited by R.A. Meyers // Coal Geology / C.R. Ward. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 45-77.

50. Midilli A. A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities / A. Midilli, H. Kucuk, M.E. Topal, U. Akbulut, I. Dincer // International Journal of Hydrogen Energy. – V. 46, № 50. – P. 25385-25412.

51. Филиппов С.П. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы / С.П. Филиппов, А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2021. – Т. 90, № 6. – С. 627-643.

52. Лыткина А.А. Паровой риформинг метанола на катализаторах на основе ZrO2 в традиционном и мембранном реакторах / А.А. Лыткина, Н.В. Орехова, М.М. Ермилова, И.С. Петриев, М.Г. Барышев, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2017. – Т. 7, № 6. – С. 398-407.

53. Shahid M.I. Hydrogen production by waste heat recovery of hydrogenenriched compressed natural gas via steam methane reforming process / M.I. Shahid,
M. Farhan, A. Rao, M.S. Hussain, H.A. Salam, T. Chen, Z. Zhang, X. Li, F. Ma // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – V. 117. – P. 374-392.

54. Song H. Process analyses on sorption-enhanced electrified steam methane reforming for near-zero emission hydrogen production with CO2 capture by calcium looping thermochemical reaction / H. Song, X. Zhang, X. Lin, H. Bian, Y. Liu // Applied Energy. – 2025. – V. 385. – P. 125537.

55. Kang J. Recent trends in the development of reactor systems for hydrogen production via methanol steam reforming / J. Kang, Y. Song, T. Kim, S. Kim // International Journal of Hydrogen Energy. -2022. - V. 47, $N_{\rm P} 6. - P. 3587-3610$.

56. LeValley T.L. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review / T.L. LeValley, A.R. Richard, M. Fan // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – P. 16983-17000.

57. Szablowski L. Review of steam methane reforming as a method of hydrogen production(Review) / L. Szablowski, M. Wojcik, O. Dybinski // Energy. - 2014. - V. 316. - P. 134540.

58. Jeppesen C. Impedance characterization of high temperature proton exchange membrane fuel cell stack under the influence of carbon monoxide and methanol vapor // C. Jeppesen, P. Polverino, S.J. Andreasen, S.S. Araya, S.L. Sahlin, C. Pianese, S.K. Kær / International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42, № 34. – P. 21901-21912.

59. Alentiev DA Palladium Membrane Applications in Hydrogen Energy and Hydrogen-Related Processes / D.A. Alentiev, M.V. Bermeshev, A.V. Volkov,
I.V. Petrova, A.B. Yaroslavtsev // Polymers. – 2025. – V. 17, № 6. – P. 743.

60. Pashchenko D. Carbon deposition in steam methane reforming over a Ni-based catalyst: Experimental and thermodynamic analysis // D. Pashchenko, I. Makarov / Energy. – 2021. – V. 222. – P. 119993.

61. Sorption-enhanced Steam Methane Reforming for Combined CO2 Capture and Hydrogen Production: A State-of-the-Art Review // S.M. Soltani, A. Lahiri, H. Bahzad, P. Clough, M. Gorbounov, Y. Yan / Carbon Capture Science & Technology. – 2021. – V. 1. – P. 100003.

62. Aragao I.B. Catalysts synthesized by selective deposition of Fe onto Pt for the water-gas shift reaction // I.B. Aragao, I. Ro, Y. Liu, M. Ball, G.W. Huber, D. Zanchet, J.A. Dumesic / Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – V. 222. – P. 182–190.

63. Mitchell S. Single atom catalysis: A decade of stunning progress and the promise for a bright future // S. Mitchell, J. Perez-Ramirez / Nature Communications. – 2020. – V. 11. – P. 4302.

64. Dual metal active sites in an Ir1/FeOx single-atom catalyst: A Redox mechanism for the water-gas shift reaction // J.-X. Liang, J. Lin, J. Liu, X. Wang, T. Zhang, J. Li / Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – V. 59, № 31. – P. 12868-12875.

65. Lytkina A.A. Ru-Rh based catalysts for hydrogen production via methanol steam reforming in conventional and membrane reactors / A.A. Lytkina, N.V. Orekhova, M.M. Ermilova, I.S. Petriev, M.G. Baryshev, A.B. Yaroslavtsev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44, № 26. – P. 13310-13322.

66. Mironova E.Y. Ethanol Steam Reforming Using Nanoporous Carbon Materials in Conventional and Membrane Reactors / E.Y. Mironova, M.M. Ermilova, N.V. Orekhova, N.A. Zhilyaeva, M.N. Efimov, A.A. Vasilev, I.A. Stenina, A. B. Yaroslavtsev // Membranes and Membrane Technologies. – 2024. – V. 6. – P. 371-381.

67. Z. Lu H2 production from ethanol steam reforming using metallic nickel hollow fiber membrane reactor / Z. Lu, C. Yuan, C. Li, G. Geng, J. Song, N. Yang, S. Kawi, X. Tan, J. Sunarso, S. Liu // Separation and Purification Technology. – 2025. – V. 365. – P. 132561.

68. Luo B. Investigation on performance enhancement and emission reduction of micro methanol steam reforming hydrogen reactor for proton exchange membrane fuel cell / B. Luo, J. E, C. Feng, X. Song, J. Ding, W. Yang // Journal of Cleaner Production. – 2025. – P. 145448

69. Ribeirinha P. Synergetic integration of a methanol steam reforming cell with a high temperature polymer electrolyte fuel cell // P. Ribeirinha, G. Schuller, M. Boaventura, A. Mendes // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42, № 19. – P. 13902-13912.

70. Zhu J. Modeling and Design of a Multi-Tubular Packed-Bed Reactor for Methanol Steam Reforming over a Cu/ZnO/Al2O3 Catalyst / J. Zhu, S.S. Araya, X. Cui, S.L. Sahlin, S.K. Kær // Energies. – 2020. – V. 13, № 3. – P. 610.

71. Arab S. Methanol synthesis from CO2 and H2 in multi-tubular fixedbed reactor and multi-tubular reactor filled with monoliths / S. Arab, J.-M. Commenge, J.-F. Portha, L. Falk // Chemical Engineering Research and Design. – 2014. - V. 92, No 11. – P. 2598-2608.

72. Liguori S. Opportunities and challenges of low-carbon hydrogen via metallic membranes / S. Liguori, K. Kian, N. Buggy, B.H. Anzelmo, J. Wilcox // Progress in Energy and Combustion Science. – 2020. – V. 80. – P. 100851.

73. Fu L. A novel polymer dual-phase membrane for hydrogen separation under atmospheric-pressure / L. Fu, T. Chen, H. Wu, Y. Zhang, Y. Zhang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025.– V. 124. – P. 164-174.

74. Алентьев А.Ю. Мембранные технологии для декарбонизации /
А.Ю. Алентьев, А.В. Волков, И.В. Воротынцев, А.Л. Максимов, А.Б.
Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11, № 5. – С.
283-303.

75. Napolitano E.S. Enhanced ammonia decomposition using a Pd-Ag membrane reactor for high-purity hydrogen production / E.S. Napolitano, C. Italiano, A. Brunetti, M. Thomas, A. Vita, G. Barbieri // Fuel Processing Technology. – 2025. – V. 272. – P. 108203.

76. Апель П.Ю. Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах / П.Ю. Апель, С. Велизаров, А.В. Волков, Т.В. Елисеева, В.В. Никоненко, А.В. Паршина, Н.Д. Письменская, К.И. Попов, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12, № 2. – С. 81-106.

77. Gryaznov V.M. Influence of the nature and amount of the second component of binary-palladium alloys on their catalytic activity with respect to the dehydrogenation of cyclohexane / Gryaznov V.M., Polyakova V.P., Savitskii E.M., Frades L., Khrapova E.V., Khuares E., Shkola G.V. // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1970. – V. 19. – P. 2368-2371.

78. Marcoberardino G.D. Achievements of European projects on membrane reactor for hydrogen production // G.D. Marcoberardino, M. Binotti, G. Manzolini, J.L. Viviente, A. Arratibel, L. Roses, F. Gallucci / Journal of Cleaner Production. -2017. - V. 161. - P. 1442-1450.

79. Anzelmo B. Natural gas steam reforming reaction at low temperature and pressure conditions for hydrogen production via Pd/PSS membrane reactor / B.

Anzelmo, J. Wilcox, S. Liguori // Journal of Membrane Science. – 2017. – V. 522. – P. 343-350.

80. Jin W. Experimental and simulation study on a catalyst packed tubular dense membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas / W. Jin, X. Gu, S. Li, P. Huang, N. Xu, J. Shi // Chemical Engineering Science. – 2000. – V. 55, № 14. – P. 2617-2625.

81. Pat. 5326550 US. Fluidized Bed Reaction System for Steam/Hydrocarbon Gas Reforming to Produce Hydrogen / A.M. Adris, J.R. Grace, C.J. Lim, S.S.; Current Assignee University of British Columbia. $- \mathbb{N}^{\circ}$ CA002081170A; Priority to 22.10.1992; Publication of 05.07.1994. -7 p.: 5 fig.

82. Deshmukh S.A.R.K. Development of a Membrane-Assisted Fluidized Bed Reactor. 1. Gas Phase Back-Mixing and Bubble-to-Emulsion Phase Mass Transfer Using Tracer Injection and Ultrasound Experiments / S.A.R.K. Deshmukh, J.A. Laverman, A.H.G. Cents, M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2005. – V. 44, № 16. – P. 5955-5965.

83. Deshmukh S.A.R.K. Development of a Membrane-Assisted Fluidized Bed Reactor. 2. Experimental Demonstration and Modeling for the Partial Oxidation of Methanol / S.A.R.K. Deshmukh, J.A. Laverman, M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2005. – V. 44, № 16. – P. 5966-5976.

84. Mejdell A.L. Performance and application of thin Pd–alloy hydrogen separation membranes in different configurations / A.L. Mejdell, T.A. Peters, M. Stange, H.J. Venvik, R. Bredesen // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. -2009. - V. 40, No 3. - P. 253-259.

85. Mejdell A.L. Experimental investigation of a microchannel membrane configuration with a 1.4 mm Pd/Ag23 wt.% membrane–effects of flow and pressure / A.L. Mejdell, M. Jondahl, T.A. Peters, R. Bredesen, H.J. Venvik // Journal of Membrane Science. – 2009. – V. 327, № 1-2. – P. 6-10.

86. Wu H.C. Hydrogen production with carbon dioxide capture by dualphase ceramic-carbonate membrane reactor via steam reforming of methane / H.C. Wu, Z. Rui, J.Y. Lin // Journal of Membrane Science. – 2020. – V. 598. – P. 117780.

87. Kim C.H. Methane steam reforming using a membrane reactor equipped with a Pd-based composite membrane for effective hydrogen production / C.H. Kim, J.Y. Han, H. Lim, K.Y. Lee, S.K. Ryi // International Journal of Hydrogen Energy. -2018. - V. 43, $N_{2} 11. - P. 5863-5872$.

88. Gapp E. Membrane reactors for hydrogen production from renewable energy sources / E. Gapp, P. Pfeifer // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2023. – V. 41. – P. 100800.

89. Peters T. Pd-Based Membranes: Overview and Perspectives / T. Peters,
A. Caravella // Membranes. – 2019. – V. 9, № 2. – P.25.

90. Kluiters S.C.A. Status Review on Membrane Systems for Hydrogen
Separation. Intermediate Report EU Project MIGREYD NNE5-2001-670 / S.C.A.
Kluiters. – Petten: Energy Center of the Netherlands, 2004. – 29 p.

91. Li H. Engineering carbon molecular sieve membranes with tailored microstructures via molecular doping for superior hydrogen separation / H. Li, Z. Chen, B. Zhao, J. Xin, L. Wang, K. Xiao, H. Zhao, Y. Liu // Chemical Engineering Journal. – 2025. – P. 162418.

92. Lundin S.-T.B. Optimizing the hydrogen productivity of an ammonia decomposition membrane reactor through offset positioning of the membrane and catalyst / S.-T.B. Lundin, A. Ikeda, Y. Hasegawa // Journal of Membrane Science. – 2025. – V. 725. – P. 124020.

93. Samat N.A.S.A. Tailoring the properties and hydrogen separation performance of ultrathin polymethyl methacrylate composite membrane / N.A.S.A. Samat, P.S. Goh, W.J. Lau, Q. Guo, G. Arthanareeswaran, A.F. Ismail // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – V. 113. – P. 749-760.

94. Porozhnyy M.V. Physicochemical and electrochemical characterization of Nafion-type membranes with embedded silica nanoparticles: Effect of functionalization / M.V. Porozhnyy, S.A. Shkirskaya, D.Yu. Butylskii, V.V.

Dotsenko, E.Yu. Safronova, A.B. Yaroslavtsev, S. Deabate, P. Huguet, V.V. Nikonenko // Electrochimica Acta. – 2021. – V. 370. – P. 137689.

95. Deveau N.D. Beyond Sieverts' law: a comprehensive microkinetic model of hydrogen permeation in dense metal membranes // N.D. Deveau, Y.H. Ma,
R. Datta / Journal of Membrane Science. – 2013. – V. 437. – P. 298-311.

96. Jokar S.M. The recent areas of applicability of palladium based membrane technologies for hydrogen production from methane and natural gas: A review / S.M. Jokar, A. Farokhnia, M. Tavakolian, M. Pejman, P. Parvasi, J. Javanmardi, F. Zare, M.C. Goncalves, A. Basile // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48, № 16. – P. 6451-6476.

97. Yang Y.-J. Design optimization of a molten salt heated methane/steam reforming membrane reactor by universal design analysis and techno-economic assessment / Y.-J. Yang, Z. Liu, R.-Z. Zhang, J.-R. Zhang, X. Ma, W.-W. Yang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 69. – P. 1236-1245.

98. Wang J. Effect of hydrogen permeation and operating parameters on thermochemical performance of solar-driven steam methane reforming membrane reactor / J. Wang, L. Shen, L. Wang, B. Sunden // Chemical Engineering Science. – 2024. – V. 295. – P. 120157.

99. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes:
Recent Advances in Metallic Membranes / edited by A. Basile, F. Gallucci //
Metallic membranes for hydrogen separation // D.P. Tanaka, J. Medrano, J.V. Sole,
F. Gallucci. – Amsterdam: Elsevier, 2020. – Chapter 1. – P. 1-29.

100. Li F. Effect of degassing treatment on the deuterium permeability of Pd-Nb-Pd composite membranes during deuterium permeation / F. Li, B. Zhong, H. Xiao, X. Ye, L. Lu, W. Guan, Y. Zhang, X. Wang, C. Chen // Separation and Purification Technology. – 2018. – V. 190. – P. 136-142.

101. Watanabe N. Hydrogen Solubility and Resistance to Hydrogen Embrittlement of Nb-Pd Based Alloys for Hydrogen Permeable Membrane / N. Watanabe, G. Zhang, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Nambu, K. Shimizu, S. Sato, K.

Morisako, Y. Matsumoto, I. Yasuda // Advanced Materials Research. – 2007. – V. 26-28. – P. 873-876.

102. Wu Y. First-Principles Investigation of Atomic Hydrogen Adsorption and Diffusion on/into Mo-doped Nb (100) Surface / Y. Wu, Z. Wang, D. Wang, J. Qin, Z. Wan, Y. Zhong, C. Hu, H. Zhou // Applied Sciences. – 2018. – V. 8, №12. – P. 2466.

103. Dolan M.D. Hydrogen transport properties of several vanadi-um-based binary alloys / M.D. Dolan, M.E. Kellam, K.G. McLennan, D. Liang, G. Song // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38, № 23. – P. 9794-9799.

104. Paglieri S.N. Development of membranes for hydrogen separation: Pdcoated V-10Pd / S.N. Paglieri, J.R. Wermer, R.E. Buxbaum, M.V. Ciocco, B.H. Howard, B.D. Morreale // Energy Materials. – V. 3. – P. 169-176.

105. Membrane reactors for hydrogen production processes / edited by M.De Falco, L. Marrelli, G. Iaquaniello. – Springer Nature, 2011. – 235 p.

106. Jiang P. Palladium-related metallic membranes for hydrogen separation and purification: A review / P. Jiang, Z. Feng, X. Wang // Fuel. – 2025. – V. 386. – P. 134192.

107. Solowski G. Production of hydrogen from biomass and its separation using membrane technology / G. Solowski, M.S. Shalaby, H. Abdallah, A.M. Shaban, A. Cenian // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – V. 82, Part 3. – P. 3152-3167.

108. Fuel Cells and Hydrogen: From Fundamentals to Applied Research / edited by V. Hacker, S. Mitsushima // Hydrogen Production / G. Voitic, B. Pichler, A. Basile, A. Iulianelli, K. Malli, S. Bock, V. Hacker. – Amsterdam: Elsevier, 2018. – Chapter 10. – P. 215-241.

109. Mironova E.YU. Methanol steam reforming on metal–carbon catalysts having different carbon supports / E.Yu. Mironova, A.A. Payen-Lytkina, M.M. Ermilova, N.V. Orekhova, N.A. Zhilyaeva, M.N. Efimov, A.A. Vasilev, I.A. Stenina, A.B. Yaroslavtsev // Inorganic Materials. – 2023. – V. 59, № 7. – P. 729-735.

110. Yaroslavtsev A.B. Membrane materials for energy production and storage / A.B. Yaroslavtsev, I.A. Stenina, D.V. Golubenko // Pure and Applied Chemistry. -2020. - V. 92, No 7. - P. 1147-1157.

111. Wang W. Inorganic membranes for in-situ separation of hydrogen and enhancement of hydrogen production from thermochemical reactions / W. Wang, G. Olguin, D. Hotza, M.A. Seelro, W. Fu, Y. Gao, G. Ji // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2022. – V. 160. – P. 112124.

112. Yun S. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation:
A review / S. Yun, S.T. Oyama // Journal of Membrane Science. – 2011. – V. 375,
№ 1-2. – P. 28-45.

Binazadeh M. Membrane reactors for hydrogen generation: From single stage to integrated systems / M. Binazadeh, S. Mamivand, R. Sohrabi, H. Taghvaei, A. Iulianelli // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48, № 99. – P. 39225-39253.

114. Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications / edited by A.C. Bose // Gasification and Associated Degradation Mechanisms Applicable to Dense Metal Hydrogen Membranes / B. Morreale, J. Ciferno, B. Howard, M. Ciocco, J. Marano, O. Iyoha, R. Enick. – Springer Nature, 2009. – P. 173-201.

115. Gabitto J. Modeling sulfur poisoning of palladium membranes used for hydrogen separation / J. Gabitto, C. Tsouris // International Journal of Chemical Engineering. -2019. -V. 2019, N 1. -P. 9825280.

Braun F. Pd-based binary and ternary alloy membranes: morphological and perm-selective characterization in the presence of H2S / F. Braun, A.M. Tarditi, J.B. Miller, L.M. Cornaglia // Journal of Membrane Science. – 2014. – V. 450. – P. 299-307.

117. Chabot J. Fuel clean-up: poisoning of palladium-silver membranes by gaseous impurities / J. Chabot, J. Lecomte, C. Grumet, J. Sannier // Fusion Technology. – 1988. – V. 14, № 2. – P. 614-618.

118. Gallucci F. Steam reforming of methane in a membrane reactor: an industrial case study / F. Gallucci, A. Comite, G. Capannelli, A. Basile // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45, № 9. – P. 2994-3000.

119. Matsumura Y. Methane steam reforming in hydrogen-permeable membrane reactor for pure hydrogen production / Y. Matsumura, J. Tong // Topics in Catalysis. – 2008. – V. 51. – P. 123-132.

120. Kikuchi E. Steam reforming of methanol on Ni/Al2O3 catalyst in a Pdmembrane reactor / E. Kikuchi, S. Kawabe, M. Matsukata // Journal of the Japan Petroleum Institute. – 2003. – V. 46, № 2. – P. 93-98.

121. Tosti S. Ethanol steam reforming kinetics of a Pd–Ag membrane reactor
/ S. Tosti, A. Basile, R. Borelli, F. Borgognoni, S. Castelli, M. Fabbricino, F. Gallucci, C. Licusati // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34, № 11. – P. 4747-4754.

122. Simakov D.S.A. Demonstration of a scaled-down autothermal membrane methane reformer for hydrogen generation / D.S.A. Simakov, M. Sheintuch // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34, № 21. – P. 8866-8876.

123. Tan X. Design of mixed conducting ceramic membranes/reactors for the partial oxidation of methane to syngas / Tan, X., Li, K. // AIChE Journal. – 2009.
– V. 55, № 10. – P. 2675-2685.

124. Peters T.A. Development of ternary Pd–Ag–TM alloy membranes with improved sulphur tolerance / T.A. Peters, T. Kaleta, M. Stange, R. Bredesen // Journal of Membrane Science. – 2013. – V. 429. – P. 448-458.

125. She Y. Hydrogen permeability of sulfur tolerant Pd–Cu alloy membranes / Y. She, S.C. Emerson, N.J. Magdefrau, S.M. Opalka, C. Thibaud-Erkey, T.H. Vanderspurt // Journal of Membrane Science. – 2014. – V. 452. – P. 203-211.

126. Jazani O. Effects of porous supports and binary gases on hydrogen permeation in Pd–Ag–Y alloy membrane O. Jazani, M.A. Elharati, S. Liguori / Journal of Membrane Science. – 2025. – V. 713. – P. 123327.

127. Mironova E.Yu. Methanol Steam Reforming in a Reactor with a Palladium–Copper Membrane in the Presence of a Nickel–Copper Catalyst / E.Yu. Mironova, A.A. Lytkina, M.M. Ermilova, N.V. Orekhova, N.A. Zhilyaeva, N.R. Roshan, V.M. Ievlev, A.B. Yaroslavtsev // Petroleum Chemistry. – 2020. – V. 60. – P. 1232-1238.

128. Gade S.K. The effects of fabrication and annealing on the structure and hydrogen permeation of Pd–Au binary alloy membranes / S.K. Gade, E.A. Payzant, H.J. Park, P.M. Thoen, J.D. Way // Journal of Membrane Science. – 2009. – V. 340. – P. 227-233.

A.A. Plazaola Recent advances in Pd-based membranes for membrane reactors / A.A. Plazaola, D. Pacheco Tanaka, M. van Sint Annaland, F. Gallucci // Molecules – 2017. – V. 22, № 1. – P. 51.

130. Nicholson K.M. Powered by DFT: Screening methods that accelerate materials development for hydrogen in metals applications / K.M. Nicholson, N. Chandrasekhar, D.S. Sholl // Accounts of Chemical Research. – 2014. – V. 47, $N_{\rm P}$ 11. – P. 3275-3283.

131. Lee B.-M. A semi-empirical methodology to predict hydrogen permeability in amorphous alloy membranes / B.-M. Lee, J.-H. Shim, J.-Y. Suh, B.-J. Lee // Journal of Membrane Science. – 2014. – V. 472. – P. 102-109.

132. Петриев И.С. Моделирование поглощения водорода палладием и сплавами палладия с серебром / Петриев И.С., Болотин С.Н., Фролов В.Ю., Барышев М.Г., Копытов Г.Ф., Исаев В.А. // Известия вузов. Физика. – 2018. – Т.61, №10. – С. 131–135.

133. Suzuki A. Analysis for Reverse Temperature Dependence of Hydrogen Permeability through Pd-X (X = Y, Ho, Ni) Alloy Membranes Based on Hydrogen Chemical Potential / A. Suzuki, H. Yukawa // Membranes. – 2020. – V. 10, N_{0} 6. – P. 123.

134. Zhou Q. Selective and efficient hydrogen separation of Pd–Au–Ag ternary alloy membrane / Q. Zhou, S. Luo, M. Zhang, N. Liao // International Journal of Hydrogen Energy – 2022. – V. 47, № 26. – P. 13054-13061.

135. Pati S. Ultra-thin (~1 μ m) Pd–Cu membrane reactor for coupling CO2 hydrogenation and propane dehydrogenation applications / S. Pati, J. Ashok, N. Dewangan, T. Chen, S. Kawi // Journal of Membrane Science. – 2020. – V. 595. – P. 117496.

136. Ievlev V.M. Structure, Texture, and Substructure of Foil in Sequential Rolling Steps of Cu–36.4 at % Pd Alloy // V.M. Ievlev, A.I. Dontsov, S.V. Gorbunov, T.N. Ilinova, S.V. Kannykin, A.S. Prizhimov, N.R. Roshan, K.A. Solntsev / Inorganic Materials. – 2021. – V. 57. – P. 1194-1200.

137. Zhang K. Effects of heat treatment in air on hydrogen sorption over Pd– Ag and Pd–Au membrane surfaces // K. Zhang, S.K. Gade, J.D. Way / Journal of Membrane Science. – 2012. – V. 403-404. – P. 78-83.

138. Ievlev V.M. Effect of Ultrasonic Treatment of Pd–4 at % In–1 at % Ru Membrane Foil: Sorption and Hydrogen Permeability // V.M. Ievlev, K.A. Solntsev, S.V. Gorbunov, N.R. Roshan, V.S. Kasyanov, N.B. Morozova, A.I. Dontsov / Inorganic Materials. – 2023. – V. 59. – P. 1275-1282.

Mironova E.Yu. Lamp Processing of the Surface of PdCu Membrane
Foil: Hydrogen Permeability and Membrane Catalysis / E.Yu. Mironova, A.I.
Dontsov, N.B. Morozova, S.V. Gorbunov, V.M. Ievlev, A. B. Yaroslavtsev /
Inorganic Materials. – 2021. – V. 57. – P. 781-789.

140. Ievlev V.M. Techniques for Surface Cleaning of Membrane Foil from
Palladium-Based Solid Solutions // V.M. Ievlev, A.I. Dontsov, N.B. Morozova, N.R.
Roshan, O.V. Serbin, A.S. Prizhimov, K.A. Solntsev / Inorganic Materials. – 2020.
– V. 56. – P. 1059-1064.

141. Lewis A.E. Pd-Pt/YSZ composite membranes for hydrogen separation from synthetic water–gas shift streams / A.E. Lewis, D.C. Kershner, S.N. Paglieri, M.J. Slepicka, J.D. Way // Journal of Membrane Science. – 2013. – V. 437. – P. 257-264.

142. Gu Y. Sulfuric acid-modified zirconia membrane for use in hydrogen separation / Y. Gu, K. Kusakabe, S. Morooka // Separation and Purification Technology. -2001. - V. 24, No 3. - P. 489-495.

143. Omidifar M. Hydrogen flux improvement through palladium and its alloy membranes: Investigating influential parameters-A review / M. Omidifar, A.A. Babaluo // Fuel. – 2025. – V. 379. – P. 133038.

144. West G.D. Gas transport mechanisms through sol-gel derived templated membranes / G.D. West, G.G. Diamond, D. Holland, M.E. Smith, M.H. Lewis // Journal of Membrane Science. – 2002. – V. 203. – P. 53-69.

145. Nam S.-E. Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes: introduction of diffusion barrier / S.-E. Nam, K.-H. Lee // Journal of Membrane Science. – 2001. – V. 192, № 1-2. – P. 177-185.

146. Cheng Y.S. Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes / Y.S. Cheng, K.L. Yeung // Journal of Membrane Science. –
2001. – V. 182, № 1-2. – P. 195-203.

147. Prabhu A.K. Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases / A.K. Prabhu, S.T. Oyama // Journal of Membrane Science. -2000. - V. 176, No 2. - P. 233-248.

148. Yeung K.L. Palladium composite membranes by electroless plating technique: Relationships between plating kinetics, film microstructure and membrane performance / K.L. Yeung, S.C. Christiansen, A. Varma // Journal of Membrane Science. – 1999. – V. 159, $N_{\rm P}$ 1-2. – P. 107-122.

149. Tong J. Preparation of a pinhole-free Pd–Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation / J. Tong, R. Shirai, Y. Kashima, Y. Matsumura // Journal of Membrane Science. – 2005. – V. 260, № 1-2. – P. 84-89.

150. Uemiya S. Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics / S. Uemiya, T. Matsuda, E. Kikuchi // Journal of Membrane Science. – 1991. – V. 56, № 3. – P. 315-325.

151. Tosti S. Sputtered, electroless, and rolled palladium–ceramic membranes / S. Tosti, L. Bettinali, S. Castelli, F. Sarto, S. Scaglione, V. Violante // Journal of Membrane Science. -2002. - V. 196, No 2. - P. 241-249.

152. Itoh N. Preparation of thin palladium composite membrane tube by a CVD technique and its hydrogen permselectivity / N. Itoh, T. Akiha, T. Sato // Catalysis Today. – 2005. – V. 104, № 2-4. – P. 231-237.

153. Okazaki J. An investigation of thermal stability of thin palladium–silver alloy membranes for high temperature hydrogen separation / J. Okazaki, T. Ikeda, D.A. Pacheco Tanaka, K. Sato, T.M. Suzuki, F. Mizukami // Journal of Membrane Science. – 2011. – V. 366, № 1-2. – P. 212-219.

154. Xomeritakis G. Fabrication of thin metallic membranes by MOCVD and sputtering / G. Xomeritakis, Y.S. Lin // Journal of Membrane Science. – 1997.
– V. 133, № 2. – P. 217-230.

155. Lee C.-B. Ceramics used as intermetallic diffusion barriers in Pd-based composite membranes sputtered on porous nickel supports / C.-B. Lee, S.-W. Lee, J.-S. Park, S.-K. Ryi, D.-W. Lee, K.-R. Hwang, S.-H. Kim // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 578. – P. 425-430.

156. Badie C. Development of hydrogen-selective TiOxNy-Pd composite membrane materials by atomic layer deposition / C. Badie, M. Drobek, A. Julbe, C. Charmette, J. Cartier, J.-M. Decams, V. Astie, M. Bechelany, L. Santinacci // Applied Materials Today. – 2024. – V. 39. – P. 102303.

157. Omidifar M. Fabrication of the composite Pd-Ag-Ni membrane by the electroless plating technique for H2 purification / M. Omidifar, A.A. Babaluo // Renewable Energy. – 2025. – V. 243. – P. 122566.

158. Zhao C. Sulfur-resistant MoO2/TS-1 zeolite armored PdCu alloy composite membrane for hydrogen separation under H2S containing steam / C. Zhao, Y. Liu, H. Li, F. An, W. Xu, Z. Yang, B. Sun // Journal of Membrane Science Letters. -2023. - V. 3, No 1. - P. 100037.

159. Girotto C.P. Effect of physicochemical properties on the performance of palladium-based composite membranes: A review / C.P. Girotto, R.P. Nippes, P.D. Macruz, A.D. Gomes, M. de Souza, M. Torres // Journal of Materials Research. – 2023. – V. 38. – P. 4868-4891.

160. Recent Developments in Atomic Force Microscopy and Raman Spectroscopy for Materials Characterization / edited by C.S. Pathak, S. Kumar // Raman Spectroscopy for Characterization of Hydrotalcite-like Materials Used in Catalytic Reactions / L.H. Chagas, S.S.X. Chiaro, A.A. Leitao, R. Diniz. – London: IntechOpen, 2021. – Chapter 9. – 274 p.

161. Atak Y.N. A review on mathematical modeling of packed bed membrane reactors for hydrogen production from methane / Y.N. Atak, C.O. Colpan, A. Iulianelli // International Journal of Energy Research. – 2021. - V.45, $N_{\rm P} 15. - P. 20601-20633$.

162. Zhao C. Support mass transfer resistance of Pd/ceramic composite membranes in the presence of sweep gas / C. Zhao, A. Caravella, H. Xu, A. Brunetti, G. Barbieri, A. Goldbach // Journal of Membrane Science. – 2018. – V. 550. – P. 365-376.

163. Li X. Hydrogen permeation through Pd-based composite membranes:
Effects of porous substrate, diffusion barrier and sweep gas / X. Li, A. Li, C.J. Lim,
J.R. Grace // Journal of Membrane Science. – 2016. – V. 499. – P. 143-155.

164. T.B. Flanagan Exponents for the Pressure Dependence of Hydrogen Permeation through Pd and Pd–Ag Alloy Membranes / T.B. Flanagan, D. Wang // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114 № 34. – P. 14482-14488.

165. Czerwinski A. The study of hydrogen sorption in palladium limited volume electrodes (Pd-LVE): Part II. Basic solutions // A. Czerwinski, I. Kiersztyn, M. Grden // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2000. – V. 492, № 2. – P. 128-136.

166. Uemiya S. State-of-the-Art of Supported Metal Membranes for Gas
Separation / S. Uemiya // Separation and Purification Methods. – 1999. – V. 28, №
1. – P. 51-85.

167. Basile A. Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production / Basile A., Iulianelli A., Tong J. – Sawston: Woodhead Publishing, 2015. – 696 p.

168. Yan Y. Determining flux-limiting mechanism of hydrogen permeation through palladium membrane by n value / Y. Yan, F. Li, D. Wang, X. Huang, J. Zhu, H. Zhu, X. Wang, T. Tang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 55. – P. 1122-1130.

169. Vicinanza N. New Insight to the Effects of Heat Treatment in Air on the Permeation Properties of Thin Pd77%Ag23% Membranes / N. Vicinanza, I.-H. Svenum, T. Peters, R. Bredesen, H. Venvik // Membranes. – 2018. – V. 8, № 4. – P. 92.

170. Jayaraman V. Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes / V. Jayaraman, Y.S. Lin // Journal of Membrane Science. -1995. - V. 104, No 3. - P. 251-562.

171. Xomeritakis G. Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapor deposition / G. Xomeritakis, Y.S. Lin
// Journal of Membrane Science. – 1996. – V. 120, № 2. – 261-272.

172. Байчток Ю.К. О лимитирующей стадии проницаемости водорода через мембраны из палладиевых сплавов // Ю.К. Байчток, Ю.А. Соколинский, М.Б. Айзенбуд // Журнал физической химии. – 1976. – № 6. – С. 1543.

173. Serra E. The surface rate constants of deuterium in the martensitic steel
DIN 1.4914 (MANET) / E. Serra, A. Perujo // Journal of Nuclear Materials. – 1995.
– V. 223, № 2. – P. 157-162.

174. Ярославцев А.Б. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А.Б. Ярославцев, Ю.А. Добровольский, Н.С. Шаглаева, Л.А. Фролова, Е.В. Герасимова, Е.А. Сангинов // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 3. – С. 191-220.

175. Petriev I.S. Mechanisms of formation and shape control of pentagonal Pd-nanostars and their unique properties in electrocatalytic methanol oxidation and membrane separation of high-purity hydrogen / I.S. Petriev, P.D. Pushankina, G.A. Andreev, A.B. Yaroslavtsev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 70. – P. 404-413.

176. Li Y. Effect of nanomaterials on microbial metabolism and their applications in fermentative hydrogen production: A review / Y. Li, M. Wang, Q. Jiang, S. Zhang, X. Yang, W. Cao, W. Wei, L. Guo // Biotechnology Advances. – 2025. – V. 81. – P. 108563.

177. Das S.B. Hydroelectric cell and hydrogen generation using magnesium-substituted cobalt ferrite nanomaterials / S.B. Das, A. Rajput, N. Murali, V. Kumar, R.K. Singh, B. Chakraborty, S. Betal // Journal of Power Sources. – 2025. – V. 632. – P. 236349.

178. Xiao P. Investigation of molybdenum carbide nano-rod as an efficient and durable electrocatalyst for hydrogen evolution in acidic and alkaline media / P. Xiao, Y. Yan, X. Ge, Z. Liu, J -Y. Wang, X. Wang // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – V. 154-155. – P. 232-237.

179. Faber M.S. High-Performance Electrocatalysis Using Metallic Cobalt
Pyrite (CoS2) Micro- and Nanostructures / M.S. Faber, R. Dziedzic, M.A.
Lukowski, N.S. Kaiser, Q. Ding, S. Jin // Journal of the American Chemical Society.
2014. – V. 136, № 28. – P. 10053–10061.

180. Zhang R. Ternary NiCo2Px Nanowires as pH-Universal Electrocatalysts for Highly Efficient Hydrogen Evolution Reaction / R. Zhang, X. Wang, S. Yu, T. Wen, X. Zhu, F. Yang, X. Sun, X. Wang, W. Hu // Advanced Materials. – 2017. – V. 29. – P. 1605502.

181. Jin Y. Boosting hydrogen production with ultralow workingvoltage by selenium vacancy-enhanced ultrafineplatinum–nickel nanowires / Y. Jin, Z. Zhang, H. Yang, P. Wang, C. Shen, T. Cheng, X. Huang, Q. Shao // SmartMat. – 2022. – V. 3. – P. 130-141.

182. Xie L. Superior alkaline hydrogen evolution electrocatalysis enabled by an ultrafine PtNi nanoparticle-decorated Ni nanoarray with ultralow Pt loading / L. Xie, Q. Liu, X. Shi, A.M. Asiri, Y. Luoa, X. Sun // Inorganic Chemistry Frontiers. -2018. - V. 5, No 6. - P. 1365-1369.

183. Gao W. Molybdenum Carbide Anchored on Graphene Nanoribbons as Highly Efficient All-pH Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst / W. Gao, Y. Shi, Y. Zhang, L. Zuo, H. Lu, Y. Huang, W. Fan, T. Liu // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2016. – V. 4, № 12. – P. 6313-6321.

184. Popczun E.J. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction / E.J. Popczun, J.R. McKone, C.G. Read, A.J. Biacchi, A.M. Wiltrout, N.S. Lewis, R.E. Schaak // Journal of the American Chemical Society. -2013. -V. 135, No 25. -P. 9267-9270.

185. Rakhimbekov K. Study of electroerosive Ga2O3-ZnO nanostructures as photoanodes for photoelectrochemical hydrogen generation / K. Rakhimbekov, D. Valiev, V. An, A. Blinova, N. Usoltseva, A. Pustovalov, M. Vasilevichev, D. Kogolev, S. Stepanov, D. Kokotov // Physica B: Condensed Matter. – 2025. – V. 700. – P. 416885.

186. Louis J. Microwave-induced growth of $\{1010\}$ faceted zinc oxide/graphene 2D/2D nanostructures for visible-light photocatalysis and hydrogen evolution reaction / J. Louis, N.T. Padmanabhan, M. Kunjukuttan, H. John // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 942. – P. 169071.

187. Lin X. A dual-functional integrated Ni5P4/g-C3N4 S-scheme heterojunction for high performance synchronous photocatalytic hydrogen evolution and multi-contaminant removal with a waste-to-energy conversion / X. Lin, A. Kumar, G. Sharma, Mu. Naushad, A. Garcia-Penas, F.J. Stadler // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 366. – P. 120147.

188. Xu F. Nitrogen-rich graphitic carbon nitride nanotubes for photocatalytic hydrogen evolution with simultaneous contaminant degradation / F. Xu, Z. Mo, J. Yan, J. Fu, Y. Song, W. El-Alami, X. Wu, H. Li, H. Xu // Journal of Colloid and Interface Science. – 2020. – V. 560. – P. 555-564.

189. Wang R. Constructing fast charge separation of ZnIn2S4 @CuCo2S4 p-n heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen energy recovery from quinolone antibiotic wastewater / R. Wang, W. Yu, N. Fang, P. Wang, Y. Chu, S. Wu, J. Liang // Applied Catalysis B: Environmental. – 2024. – V. 341. – P. 123284.

190. Luo Y.-N. β-Ni(OH)2/NiS/TiO2 3D flower-like p-n-p heterostructural photocatalysts for high-efficiency removal of soluble anionic dyes and hydrogen

releasing / Y.-N. Luo, J.-L. Dong, Z.-J. Jiang, X.-Q. Zhang, Y. Li, C.-W. Wang // Optical Materials. – 2021. – V. 114. – P. 110951.

191. Liu S. 3-D nitrogen-doped carbon cage encapsulated ultrasmall MoC nanoparticles for promoting simultaneous ZnIn2S4 photocatalytic hydrogen generation and organic wastewater degradation / S. Liu, X. Zhou, J. Qin, C. Wei, Y. Hu // Journal of Colloid and Interface Science. – 2023. – V. 635. – P. 59-71.

192. Li Y. Core–shell nanostructured magnesium-based hydrogen storage materials: a critical review / Y. Li, Q. Zhang, L. Ren, Z. Li, X. Lin, Z. Ma, H. Yang, Z. Hu, J. Zou // Industrial Chemistry & Materials. – 2023. – V. 1, № 3. – P. 282-298.

193. Liu J. Effect of rGO supported NiCu derived from layered double hydroxide on hydrogen sorption kinetics of MgH2 / J. Liu, Y. Liu, Z. Liu, Zh. Ma, Y. Ding, Y. Zhu, Y. Zhang, J. Zhang, L. Li // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 789. – P. 768-776.

194. Cui J. Remarkable enhancement in dehydrogenation of MgH2 by a nano-coating of multi-valence Ti-based catalysts / J. Cui, H. Wang, J. Liu, L. Ouyang, Q. Zhang, D. Sun, X. Yao, M. Zhu // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – V. 1, № 18. – P. 5603-5611.

195. Zhang D. Electrochemical fabrication of Ni–Mo nanostars with Pt-like catalytic activity for both electrochemical hydrogen and oxygen evolution reactions
/ D. Zhang, M.A. Ashraf // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V.
45, № 55. – P. 30533-30546.

196. Kim M. Enhanced catalytic activity and hydrogen production of Ho-TiO2 nanotubes prepared under various pH conditions / M. Kim, H. Jung, H. Cho, H. Joo, K.-S. Kang, H. Kim, K. Yi, B. Jung, Y. Yoon, J. Yoon // Applied Surface Science. – 2025. – V. 689. – P. 162484.

197. Ghobashy M.M. Gold nanoparticles in microelectronics advancements and biomedical applications / M.M. Ghobashy, Sh.A. Alkhursani, H.A. Alqahtani, T.K. El-damhougy, M. Madani // Materials Science and Engineering: B. – 2024. – V. 301. – P. 117191.

198. Santos A.O. The formate electrooxidation on Pt/C and PtSnO2/C nanoparticles in alkaline media: The effect of morphology and SnO2 on the platinum catalytic activity / A.O. Santos, J.C. M. Silva, R.M. Antoniassi, E.A. Ponzio, O.C. Alves // International Journal of Hydrogen Energy. -2020. - V.45, No 58. - P. 33895-33905.

199. Fenoll D.A. Different role of ruthenium and platinum defective sites on the catalytic activity for the hydrogen evolution reaction / D.A. Fenoll, M. Sodupe, X. Solans-Monfort // Catalysis Today. – 2024. – V. 442. – P. 114908.

200. Park J. Atomic Layer-by-Layer Deposition of Platinum on Palladium Octahedra for Enhanced Catalysts toward the Oxygen Reduction Reaction / J. Park, L. Zhang, S.-I. Choi, L.T. Roling, N. Lu, J.A. Herron, S. Xie, J. Wang, M.J. Kim, M. Mavrikakis, Y. Xia // ACS Nano. – 2015. – V. 9, № 3. – P. 2635-2647.

201. Xu R. Shape-Dependent Catalytic Activity of Silver Nanoparticles for the Oxidation of Styrene / R. Xu, D. Wang, J. Zhang, Y. Li // Chemistry – An Asian Journal. – 2006. – V. 1, N_{2} 6. – P. 888-893.

202. Ju L. Electrodeposition in one step: Synthesizing Ir–Co tetradecahedral nanoparticles with high-index (311) crystal planes for enhanced catalytic activity in alkaline hydrogen evolution reaction / L. Ju, W. Wu, Y. Zhou, Y. Zhang, Q. Wang // Journal of Power Sources. – 2024. – V. 614. – P. 235003.

203. Liang Y.-Y. Analysis of Catalytic Activity of Au@Pd Core-shell Nanodendrites for Highly Efficient Ethanol Electrooxidation / Y.-Y. Liang, Q. Wu, F. Liang // Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – V. 49, № 5. – P. e21087-e21095.

204. Wang J. Lattice strain Improves activity and stability of asymmetric Ag11Pd19Ir8 nanodendrites by pre-deposition and galvanic replacement reaction / J. Wang, Z. Li, C. Wang, S. Shan, L. Guo, Q. Tang, Q. Wang,X. Wu, F. Chen // Applied Surface Science. – 2025. – V. 688. – P. 162454.

205. Sun B. PtRhCu ternary alloy nanodendrites with enhanced catalytic activity and durability toward methanol electro-oxidation / B. Sun, L. Huang, S. Su,

S. Luo, C. Meng, H.M.A. Basit, J. Xiao, T. Bian, S. Su // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – V. 252. – P. 123234.

Zhang J. High/Low-Index Faceted PdNi Alloy Nanocrystals as Highly
Active and Stable Electrocatalyst for Oxygen Reduction / J. Zhang, X. Xu, L. Luo,
T. Peng, B. Liu, L. Jiang, M. Jin, R. Wang, H. Yi, W. Wu, S.-Y. Lu // Chemical
Engineering Journal. – 2025. – V. 503. – P. 158187.

207. Wu X. Plasmon-enhanced electrocatalytic ethanol oxidation over Au@Pd nanostars / X. Wu, C. Cui, X. Zhu, C. Kan // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – V. 1002. – P. 175495.

208. Kayhan E. Infants differentially update their internal models of a dynamic environment / E. Kayhan, S. Hunnius, J.X. O'Reilly, H. Bekkering // Cognition. – 2019. – V. 186. – P. 139-146.

209. Дуговая печь вакуумная - принцип работы, электрическая, постоянного тока, прямого действия, сталеплавильная [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://vacuumequipment.ru/blog/dugovaya-pech-vakuumnaya-princip-raboty-elektricheskaya-postoyannogo-toka-pryamogo-dejstviya-staleplavilnaya-plavilnaya-elektrostaleplavilnaya/.

210.JSM-7500FFieldEmissionScanningElectronMicroscope[Электронныйресурс].–Режимдоступа:https://ru.jeol.com/products/scientific/sem/JSM-7500F.php.–Режимдоступа:

211. Woo S. Electrochemical codeposition of Pt/graphene catalyst for improved methanol oxidation / S. Woo, J. Lee, S.-K. Park, H. Kim, T.D. Chung, Y. Piao // Current Applied Physics. -2015. - V. 15, No 3. - P. 219-225.

212. Sikeyi L.L. Electro-oxidation of Ethanol and Methanol on Pd/C,
Pd/CNFs and Pd–Ru/CNFs Nanocatalysts in Alkaline Direct Alcohol Fuel Cell /
L.L. Sikeyi, T. Matthews, A.S. Adekunle, N.W. Maxakato // Electroanalysis. – 2020.
– V. 32, № 12. – P. 2681-2692.

213. Zhang W. Intimately coupled hybrid of graphitic carbon nitride nanoflakelets with reduced graphene oxide for supporting Pd nanoparticles: A stable nanocatalyst with high catalytic activity towards formic acid and methanol

electrooxidation / W. Zhang, Q. Yao, X. Wu, Y. Fu, K. Deng, X. Wang // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 200. – P. 131-141.

214. Ward T.L. Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes / T.L. Ward, T. Dao // Journal of Membrane Science. – 1999. – V. 153. – P. 211-231.