

КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ Pd-V-Pd ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А. О. Буснюк, В. Н. Алимов, А. И. Лившиц

СПбГУТ им. М. А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург

Транскристаллический перенос водорода в ванадии происходит быстрее, чем в любом другом металле, и, в частности, более чем на порядок быстрее, чем в палладии и его сплавах, традиционно используемых в качестве материала мембран для селективного выделения водорода из газовых смесей. Исследуется пропускание водорода мембранами из ванадия, входная и выходная сторона которых покрыта тонким слоем палладия (Pd-V-Pd), защищающим мембрану от коррозии и обеспечивающим каталитическую диссоциацию молекул H_2 . Скорость пропускания водорода композитными мембранами Pd-V-Pd плоской и трубчатой формы и мембранами из Pd исследуется в диапазоне давлений водорода от 10^{-2} до $6 \cdot 10^5$ Па при 400 °С. При низких давлениях скорость пропускания водорода мембранами Pd-V-Pd и мембранами из Pd оказывается практически одинаковой, тогда как при высоких давлениях мембраны Pd-V-Pd пропускают водород в 20 раз быстрее, чем палладиевые. Обсуждаются физико-химические причины этого явления, а также проблемы долговременной стабильности и механической устойчивости композитных мембран Pd-V-Pd плоской и трубчатой формы в атмосфере H_2 .

Введение

Химическая энергия органических топлив (природного газа, дизельного топлива, метанола, биотоплива) может быть *напрямую* преобразована в электричество с помощью топливных элементов. Поскольку электроэнергия генерируется в этом случае, минуя тепловой цикл, здесь нет ограничений КПД по теореме Карно и КПД превращения химической энергии в электрическую может далеко превосходить КПД, достижимый с помощью традиционных электрогенераторов. Электрохимические генераторы (ЭХГ) на топливных элементах не имеют движущихся частей, бесшумны, экологичны. В силу этих преимуществ они имеют *громданный потенциальный рынок*: от источников питания для портативных компьютеров и средств связи до судовых двигателей и генерирующих электростанций.

Наибольшее развитие получили топливные элементы на основе твердодополномерных электролитов (в англоязычной литературе это proton exchange membrane fuel cell – PEMFC) [1]. Топливом, которое непосредственно потребляет PEMFC является водород, который должен иметь чистоту не ниже 99,99 %, для того чтобы примеси не отравляли платиновый катализатор. Соответственно, электроэнергия производится из органического сырья по следующей схеме (рис. 1). Органическое топливо превращается в газовую смесь в химическом реакторе (риформере). Обычно это делается с помощью реакции паровой конверсии: органическое топливо смешивается с парами воды (рис. 1) и в риформере образуется газовая смесь, содержащая кроме H_2 еще CO_2 , CO , H_2O , C_nH_m (а также, как правило, некоторое количество H_2S). Далее из этой смеси должен быть извлечен водород чистотой 99,99 %, из которого с помощью топливных элементов (PEMFC) генерируется электричество. На крупных установках водород требуемой чистоты выделяется с помощью короткоциклового абсорбции. Но уже для энергоустановок масштаба нескольких МВт (например, в случае электрогенераторов для судовых двигателей) этот способ оказывается слишком сложным технологически и требуемое оборудование оказывается слишком громоздким.

Много проще и эффективнее выделять водород с помощью селективных мембран. Обычно для выделения водорода необходимой чистоты применяются мембраны из сплавов палладия. Однако такие мембраны слишком дороги и их удельная производительность недостаточна. Для решения этой проблемы активно развиваются композитные мембраны, в которых тонкий слой (несколько микрон) палладия или сплава на его основе помещается на пористую подложку [2–4]. Такие мембраны способны пропускать большие потоки водорода (обычно около $1 \text{ см}^3(\text{н.у.})/\text{см}^2/\text{с}$, но их селективность, как правило, недостаточна.

Альтернативой являются композитные мембраны на основе металлов группы 5 (V, Nb, Ta) и сплавов на их основе. Скорость транспорта водорода через решетки этих металлов на порядки величины быстрее, чем через решетки других металлов, включая палладий [5–11]. По этой причине металлы группы 5, и в особенности V, исследовались в качестве материала мембран, сверхпроницаемых по отношению к тепловым атомам водорода и другим энергетическим водородным частицам (энергетические водородные частицы могут проникать сквозь сверхпроницаемые мембраны с вероятностью близкой к единице) [5, 6, 8–10]. Такие мембраны (в особенности из V) были предложены для отделения D/T смеси от He в реакторах управляемого термоядерного синтеза [6–8, 10, 12].

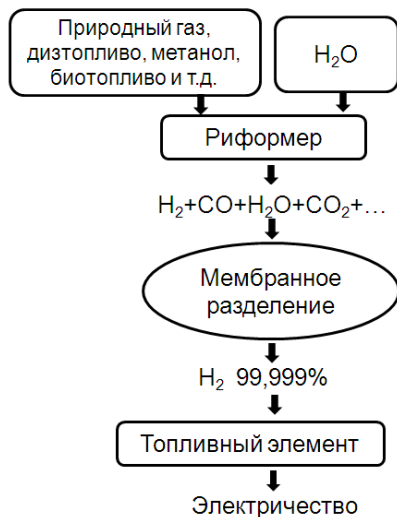


Рис. 1. Схема прямого преобразования химической энергии органического топлива в электричество

Для отделения молекулярного водорода (не надтеплового) из газовых смесей необходимо решить две проблемы. Во-первых, поверхность этих металлов покрыта плотной неметаллической пленкой (преимущественно окисной) препятствующей диссоциативной абсорбции молекулярного водорода (по этой причине эти металлы практически непроницаемы для водорода, несмотря на очень быстрый транспорт водорода сквозь их решетку) [11]. Во-вторых, несмотря на наличие такой неметаллической пленки, эти металлы подвержены дальнейшей коррозии в среде химически активных газов при рабочих температурах (> 350 °С) [11]. Обе проблемы решаются, если поверхность металлов группы 5 покрыта тонким слоем палладия или сплава на его основе, который, во-первых, обеспечивает каталитическую диссоциацию молекул H_2 , и, во-вторых, защищает основной материал мембраны от коррозии. Если слой палладия достаточно тонок, он не приводит к существенному снижению высокого проникающего потока, который потенциально может обеспечить мембрана из металла группы 5.

Важной особенностью таких композитных мембран является их ограниченная термическая стабильность, по причине интердиффузии между покрытием и основным материалом мембраны [5, 7, 13]. Как правило, их температура не должна превышать 400 °С. Однако даже при этой максимальной температуре растворимость водорода в металлах группы 5 столь велика [10, 14], что концентрация растворенного водорода при давлениях, представляющих практический интерес, может превысить предел, обусловленный механической стабильностью материала. Несмотря на то, что растворимость водорода в ванадии является наименьшей среди металлов группы 5 [10, 14], равновесная концентрация растворенного водорода $(c_H/c_V)_{eq}$ при 400 °С превышает $0,25$ при давлении P выше 1 бар и достигает значения $0,5$ при $P = 3$ бар. Столь высокая концентрация водорода вызывает ряд проблем. Значительная водородная дилатация может приводить к (1) нарушению герметичности соединений мембраны с конструктивными элементами, а также к (2) деструктивным механическим напряжениям, вызванным перепадом концентрации водорода поперек мембраны. (3) Весьма вероятно, что ванадий делается хрупким при таком высоком значении c_H/c_V даже при относительно высоких температурах (например, 400 °С). Литературные данные на этот счет весьма противоречивы. Так Юкава с соавторами [15] утверждают, что переход в хрупкое состояние чистого ванадия происходит при 400 °С, когда c_H/c_V достигает $0,22$ (т. е. при $P > 0,54$ бар). С другой стороны, Гар и Бирнбаум [16] нашли, что Nb не переходит в хрупкое состояние при этих условиях, и что Nb остается дуктильным при любом соотношении c_H/c_V если $T > 450$ °С (заметим, что Nb предрасположен к водородному охрупчиванию в большей степени, чем V [17]). (4) Необходимо предпринимать специальные меры для удаления водорода из мембранной системы при ее охлаждении во избежание повреждения мембраны при образовании гидридов.

Для преодоления этих проблем необходимо уменьшить соотношение c_H/c_V в рабочих условиях. Это может быть сделано двумя способами.

Во-первых, может быть разработан сплав на основе ванадия с оптимизированной растворимостью водорода. Было изготовлено и испытано множество подобных сплавов и некоторые из них продемонстрировали весьма хорошие характеристики по отношению к растворимости водорода и проницаемости [17–21]. Однако проницаемость мембран из таких сплавов неизбежно несколько ниже по сравнению с мембранами из чистого ванадия (типично не только по причине желаемого снижения растворимости, но также из-за снижения подвижности водорода). Основная проблема этих сплавов заключается в их недостаточной дуктильности, из-за чего возникают трудности в изготовлении проката (фольга, рубки). В результате, композитные мембраны из сплавов на основе ванадия для практического применения в настоящее время не разработаны.

Другой возможностью преодолеть проблемы, связанные с чрезмерно высокой концентрацией растворенного водорода, является повышение рабочей температуры композитной мембраны и, благодаря этому, снижение c_H/c_V . Это станет возможным с разработкой барьерного слоя, препятствующего интердиффузии материалов покрытия и подложки, но «прозрачного» для водорода, который бы повысил термическую стабильность композитной мембраны [22, 23]. С этой целью Паглиери с соавторами пытался найти сплав ванадия, устойчивый к интердиффузии с Pd [13, 20]. Несмотря на интересные и обнадеживающие результаты, эти исследования, однако, не привели к разработке практически применимых мембран.

Возможно ли все-таки изготовление работоспособной композитной мембраны на основе чистого ванадия, несмотря на наличие вышперечисленных проблем? Мосс с соавторами продемонстрировал чрезвычайно успешную работу такой мембраны при столь низкой температуре, как 300 °С (однако при парциальном давлении H_2 ниже 1 бар) [7]. Однако большинство исследователей полагают, что изготовление композитных мембран на основе ванадия, как для практических задач, так и для лабораторных исследований, является непростой задачей. В данной работе исследовалось проникновение водорода через композитную мембрану, основанную на ванадии, в широкой области давлений. Благодаря этому эксперимент проводился как в области, где проникновение водорода лимитируется диффузией в объеме, так и в области лимитирования проницаемости диссоциацией молекул водорода на поверхности мембраны. Эксперименты с мембранами плоской и трубчатой формы демонстрируют, что композитные мембраны, основанные на чистом ванадии, могут работать и имеют перспективу практического приложения.

Теория

Если давление водорода на входе мембраны P_{in} намного выше, чем на выходе, то связь между плотностью стационарного проникающего сквозь многослойную мембрану потока водорода j и P_{in} дается уравнением [5]

$$P_{in} = \frac{j}{Z_{H_2}} \times \left[\frac{1}{\alpha_{in}} + \left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_{out}}} + \sqrt{4Z_{H_2} j \sum_i \frac{l_i}{S_i D_i}} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где Z_{H_2} газокинетический коэффициент, α_{in} и α_{out} вероятности прилипания молекул водорода соответственно к входной и выходной поверхности, l_i толщины i -го слоя, S_i и D_i растворимость водорода и коэффициент диффузии i -го слоя. Заметим, что j в уравнении (1) это газовый поток, выраженный в числе молекул H_2 , в то время как водород проходит сквозь металлическую мембрану в форме атомов H (соответственно, их поток в два раза больше).

Уравнение (1) может быть легко обобщено для случая, когда давление водорода на выходе P_{out} не пренебрежимо в сравнении с P_{in} (этот случай практически важен, потому что обычно $P_{out} \approx 1$ бар, в то время как P_{in} составляет несколько бар или даже немного превышает 1 бар):

$$P_{in} = \frac{j}{Z_{H_2}} \times \left[\frac{1}{\alpha_{in}} + \left(\sqrt{\frac{1}{\alpha_{out}} + \frac{Z_{H_2}}{j} P_{out}} + \sqrt{4Z_{H_2}j \sum \frac{L_i}{S_i D_i}} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) выражают $P_{in}(j)$ в явном виде (выражение $j(P_{in})$ может быть получено графически). Для лучшего прояснения физического смысла, уравнение (2) может быть переписано в форме:

$$\sqrt{P_{in} - \frac{j}{Z_{H_2} \alpha_{in}}} - \sqrt{P_{out} + \frac{j}{Z_{H_2} \alpha_{out}}} - 2j \sum \frac{L_i}{S_i D_i} = 0. \quad (3)$$

Заметим, что уравнение (3) симметрично относительно P_{in} и P_{out} . Например, можно видеть, что если $P_{out} > P_{in}$, водород потечет в обратном направлении (но j нужно заменить на $-j$ в (3)).

В частном случае композитной мембраны Pd-V-Pd сумма в уравнениях (1)–(3) может быть записана как [5]

$$\sum_i \frac{l_i}{S_i D_i} = \left(\frac{l_{Pd}}{S_{Pd} D_{Pd}} \right)_{in} + \left(\frac{l_b}{S_b D_b} \right)_{in} + \frac{l_V}{S_V D_V} + \left(\frac{l_{Pd}}{S_{Pd} D_{Pd}} \right)_{out} + \left(\frac{l_b}{S_b D_b} \right)_{out}. \quad (4)$$

где S_{Pd} , S_V , S_b , D_{Pd} , D_V , D_b , l_{Pd} , l_V и l_b это константы растворимости, коэффициенты диффузии водорода и толщины для слоев, соответственно, Pd, V и пограничных слоев (PdV). Индексы «in» и «out» обозначают входную и выходную стороны. Если мембрана не испытала интердиффузии [5], вклад пограничных слоев пренебрежимо мал и сумма (4) сокращается до

$$\sum_i \frac{l_i}{S_i D_i} = \left(\frac{l_{Pd}}{S_{Pd} D_{Pd}} \right)_{in} + \frac{l_V}{S_V D_V} + \left(\frac{l_{Pd}}{S_{Pd} D_{Pd}} \right)_{out}. \quad (5)$$

Рассмотрим случай, когда $P_{in} \gg P_{out}$ и входная и выходная поверхности идентичны ($\alpha_{in} = \alpha_{out} = \alpha$). В соответствии с уравнением (1), когда входное давление достаточно высоко

$$P_{in} \gg \left(\frac{1}{\alpha Z_{H_2} \sum_i \frac{l_i}{S_i D_i}} \right)^2, \quad (6)$$

проницаемость лимитируется диффузией водорода в объеме и j может быть выражен в явном виде:

$$j \approx 0,5 \frac{\sqrt{P_{in}}}{\sum_i \frac{l_i}{S_i D_i}}. \quad (7)$$

Коэффициент 0,5 появляется из-за того, что поток молекул газа H_2 в два раз меньше потока транскристаллической диффузии атомов H. И наоборот, когда давление достаточно мало

$$P_{in} \ll \left(\frac{1}{\alpha Z_{H_2}} \frac{1}{\sum_i \frac{l_i}{S_i D_i}} \right)^2, \quad (8)$$

диссоциативное прилипание молекул H_2 к поверхности мембраны становится лимитирующим звеном и j выражается как

$$j = \frac{1}{2} \alpha Z_{H_2} P_{in}. \quad (9)$$

Как уже упоминалось, основная проблема композитных мембран на основе ванадия связана с высокой концентрацией атомов H в ванадии. Максимальная концентрация водорода оказывается вблизи входной поверхности ванадия. Эта концентрация $(c_H / c_V)_{in}$ может быть выражена через проникающий поток j с учетом принципа непрерывности потока и уравнения десорбции водорода.

В соответствии с законом Фика,

$$j = 0,5 D_V \frac{c_{inV} - c_{outV}}{l_V} = 0,5 D_{Pd} \frac{c_{2inPd} - c_{2outPd}}{l_{Pdout}}, \quad (10)$$

где c_{inV} и c_{outV} концентрации атомов H в ванадии на входной и выходной сторонах, c_{2inPd} и c_{2outPd} то же для выходного слоя палладия. Этот поток должен десорбироваться с выходной стороны мембраны [8]

$$j = k_{rout} c_{2outPd}^2, \quad (11)$$

где константа рекомбинации k_{rout} связана с коэффициентом прилипания [8] в соответствии с

$$k_{rout} = \frac{\alpha_{out} Z_{H_2}}{S_{Pd}^2}. \quad (12)$$

Из уравнений (10)–(12) вытекает, что максимальная концентрация атомов H в слое V

$$\left(\frac{c_H}{c_V} \right)_{in} = 2 \frac{1}{c_V} j \frac{l_V}{D_V} \left(1 + \frac{l_{Pdout}}{l_V} \frac{D_V}{D_{Pd}} \frac{S_V}{S_{Pd}} + \frac{S_V D_V}{2 l_V} \sqrt{\frac{j}{\alpha_{out} Z_{H_2}}} \right). \quad (13)$$

На рис. 2 представлены результаты вычислений проникающего потока водорода для мембран Pd(2μm)-V(100μm)-Pd(2μm), используемых в наших экспериментах. Изотермы (400 °C) плотности проникающего потока при $P_{in} \gg P_{out}$ были построены в соответствии с уравнениями (1) и (5) при различных значениях коэффициента прилипания α (при $\alpha_{in} = \alpha_{out}$) (рис. 1). Для сравнения приведена (штрих-пунктирная линия) аналогичная изотерма, рассчитанная для мембраны Pd-V(100μm)-Pd при $\alpha = 1$ со слоями палладия, достаточно тонкими для того, чтобы не влиять на общую проницаемость мембраны. Эта изотерма показывает максимально возможный поток сквозь мембрану из ванадия толщиной 100 мкм. Более тонкая сплошная линия соединяет точки с одинаковой данной концентрацией водорода $(c_H/c_V)_{in}$ в ванадии вблизи входной границы (вычислено с помощью уравнения (13)). Изотермы изображены пунктирной линией при $(c_H/c_V)_{in} > 0,25$ потому что значения константы растворимости S_V и коэффициента диффузии D_V при более высоких концентрациях может отличаться от их значений для разбавленных растворов [11, 14].

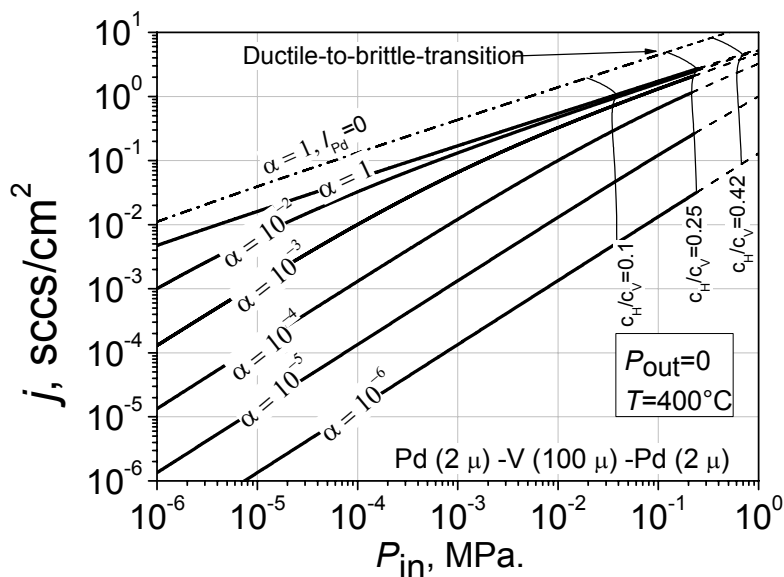


Рис. 2. Изотермы (400 °C) плотности потока водорода проникающего через копитивную мембрану Pd(2μm)-V(100μm)-Pd(2μm) вычисленные с помощью уравнений (1) и (5) при $P_{out} \ll P_{in}$ и различных коэффициентах прилипания α (при $\alpha_{in} = \alpha_{out}$). Максимально возможный поток через ванадиевую мембрану толщиной 100 мкм показан штрих-пунктирной линией

В расчетах использовались значения $S_{Pd} = 4,45 \cdot 10^{17} \exp(2430/RT)$ H/(cm³Па)^{0,5}, $S_V = 1,5 \cdot 10^{17} \exp(7810/RT)$ H/(cm³Па)^{0,5}, $D_{Pd} = 5,25 \cdot 10^{-3} \exp(-5760/RT)$ см²/с, $D_V = 3,5 \cdot 10^{-4} \exp(-1150/RT)$ см²/с [11], $l_{Pd} = 2 \times (2 \times 10^{-4})$ см, $l_V = 0,01$ cm and $Z_{H_2} = 1,85 \cdot 10^{20}/T^{0,5}$ H₂/(см²сПа).

Изотермы на рис. 2 перекрывают области, в которых процессом, лимитирующим проницаемость, является объемная диффузия ($j \propto \sqrt{P_{in}}$, уравнения (6) и (7)), и те, в которых лимитирующим звеном является прилипание ($j \propto P_{in}$, уравнения (8) и (9)). Важно, что если $P_{in} \geq 0,1$ МПа (т. е. в области давлений, представляющих практический интерес), прилипание молекул к поверхности только слабо влияет на проникающий поток до тех пор, пока α остается выше, чем 10^{-4} (рис. 2). Таким образом, ожидается, что проницаемость будет довольно нечувствительна к поверхностной активности палладия при $P_{in} \geq 0,1$ МПа (хотя влияние поверхности на проницаемость тем сильнее, чем выше скорость диффузионного переноса водорода, как это имеет место для композитных мембран на основе ванадия). Благодаря этому можно рассчитывать на то, что композитные мембраны этого типа будут эффективны в среде смеси химически активных газов, типичных для конверсии углеводородных топлив. Если все же влияние химически активных газов на поверхность палладия приводит значениям α существенно меньшим, чем 10^{-4} , проникающий поток j будет снижаться даже при $P_{in} \geq 0,1$ МПа (рис. 2), хотя j может оставаться существенно выше, чем в случае мембраны из сплавов палладия той же толщины. Заметим, что имеются некоторые основания полагать, что α может стать существенно ниже, чем 10^{-4} в атмосфере реактора водяного сдвига [2].

Стоит также отметить, что $(c_H/c_V)_{in}$ для мембран Pd(2 μ m)-V(100 μ m)-Pd(2 μ m) заметно ниже равновесной концентрации $(c_H/c_V)_{eq}$ даже когда проницаемость лимитирована диффузией в объеме; например, $(c_H/c_V)_{in} \leq 0,25$ при $P_{in} \approx 2$ бар и 400 °С (рис. 2), тогда как $(c_H/c_V)_{eq} = 0,33$ при этих условиях. Причина заключается в том, что сопротивление транспорту водорода слоя палладия, толщиной 2 мкм, не является пренебрежимо малым.

Еще один вопрос возникает в связи с достижением столь высоких значений $(c_H/c_V)_{eq}$ в условиях, представляющих практический интерес. Теплота хемосорбции водорода на поверхности палладия может оказаться существенно более высокой, чем энтальпия растворения водорода в ванадии. Это справедливо, по крайней мере, в случае атомарно чистой поверхности палладия (когда величина α достигает 1 [24]). Если это так, то можно ожидать глубокого насыщения поверхности палладия атомами водорода при рабочей температуре, в результате чего коэффициент прилипания α должен радикально снизиться. Таким образом, в общем случае α является функцией P_{in} и, следовательно, построение изотермы проницаемости с помощью уравнения (1) с $\alpha = \text{const}$ во всей области давлений вплоть до самых высоких (где $(c_H/c_V)_{eq}$ становится сравнимой с 1), может быть сомнительным. Аргументом в пользу справедливости семейства изотерм, представленных на рисунке 2 являются экспериментально наблюдаемые величины плотности проникающего потока, которые достигают нескольких единиц $\text{см}^3(\text{н.у.})/\text{см}^2/\text{с}$, что не совместимо с очень низкими значениями α (как это можно видеть из рис. 2). Столь высокие проникающие потоки были достигнуты в некоторых экспериментах с очень тонкими

палладиевыми мембранами [2], а также с мембранами из V/Nb с палладиевым покрытием (см. ниже, [5, 7, 20]). Физической причиной незначительности влияния насыщения поверхности могут служить неизбежно присутствующие в не сверхвысоковакуумных условиях поверхностные примеси, значительно снижающие теплоту хемосорбции водорода.

Методика эксперимента

Установка для измерения проницаемости мембран (рис. 3).

Основной особенностью установки является возможность исследовать проникновение водорода в широком диапазоне входных давлений: от 10^{-8} МПа до нескольких атмосфер.

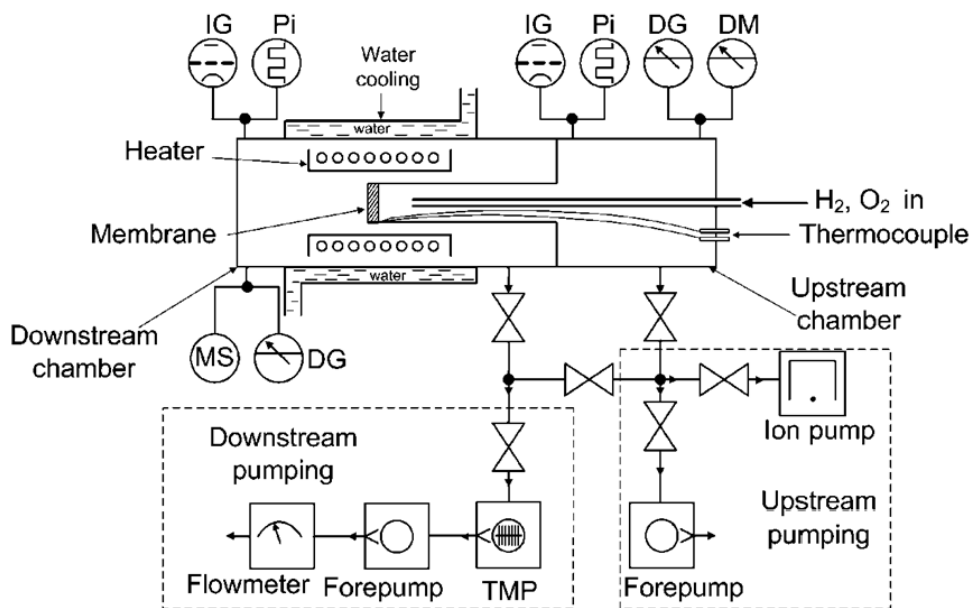


Рис. 3. Схема экспериментальной установки

При работе в вакуумном диапазоне использовались магнитоэлектрические и турбомолекулярные насосы, обеспечивающие остаточный вакуум $\sim 10^{-7}$ Па во входной и выходной вакуумных камерах, герметично разделенных мембраной. Вакуумные давления измерялись ионизационными датчиками и датчиком Пирани. Состав газа анализировался с помощью омега-тронного масс-спектрометра. Давления выше 10^3 Па измерялись с помощью деформационного и диафрагмового манометров. Последний также служил для калибровки остальных датчиков. Напуск газов проводился с помощью пьезоэлектрических вентилей-напекателей.

Мембрана нагревалась нихромовым нагревателем (рис. 3 и 4,с), расположенным внутри водоохлаждаемой выходной камеры. Температура мембраны определялась с помощью термопары. Водород, чистотой 99,999 % и другие газы подавались непосредственно к мембране по трубке.

Проникающий поток определялся из увеличения давления водорода в выходной камере и известной скорости откачки, а также измерялся прямо с помощью измерителя потока, расположенного в выхлопе форвакуумного насоса (рис. 3).

Образцы мембран

В экспериментах использовались мембранные образцы как плоской (рис. 4), так и трубчатой формы (рис. 5). *Плоские* образцы в виде дисков диаметром 1 см, вырезаны из ванадиевой фольги чистотой 99,9 % и толщиной 0,01 см. Диск ванадиевой фольги был приварен к кольцу из нержавеющей стали 12X18Н10Т толщиной 0,01 см с помощью контактной сварки. Затем мембранный диск с кольцом были покрыты с обеих сторон палладием толщиной 2 мкм, после чего приварен аргоно-дуговой сваркой к держателю из нержавеющей стали.

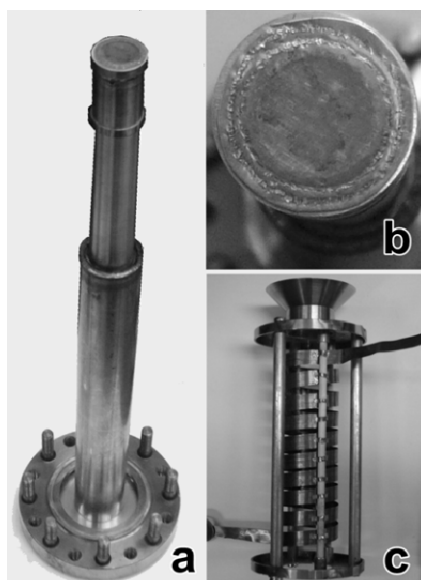


Рис. 4. (а) узел мембраны, (b) плоская мембрана Pd(2μm)-V(100μm)-Pd(2μm), (с) нихромовый нагреватель

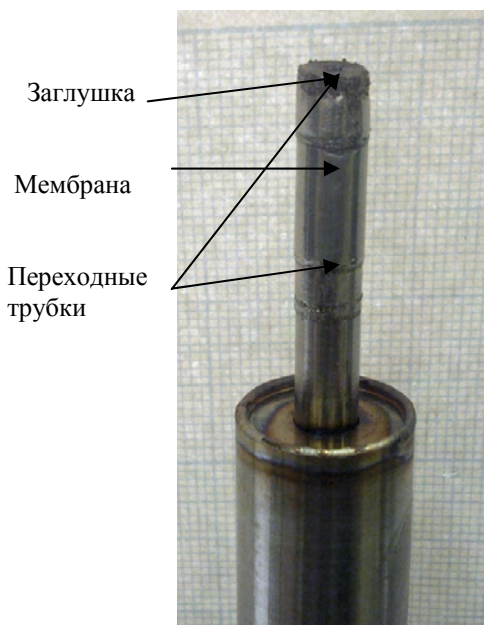


Рис. 5. Трубчатая мембрана

Мембраны *трубчатой* формы имели диаметр 6 мм. Один конец мембранной трубки герметично соединялся со стенкой установки, тогда как другой был заглушен. Водород подавался внутрь трубчатой мембраны с помощью специальной тонкой трубки проходящей внутри до заглушенного конца мембраны.

Было изготовлено и испытано два типа трубчатых мембран. Трубка для одного из типов мембран (рис. 5) была изготовлена из ванадиевой фольги толщиной 100 мкм. Фольга была свернута в трубку диаметром 6 мм и длиной 10,5 мм и сварена по образующей с помощью контактной сварки. Далее, также с помощью контактной сварки, полученная ванадиевая трубка с обоих концов

была приварена к трубкам из нержавеющей стали толщиной 100 мкм, служивших переходными элементами. Затем мембрана вместе с переходными трубками покрывалась палладием одновременно снаружи и изнутри методом химического осаждения. После процедуры палладиования свободный конец одной из переходных трубок соединили с помощью аргоно-дуговой сварки с толстостенной трубкой (1 мм) из нержавеющей стали, которая, в свою очередь, вваривалась в стенку камеры. Свободный конец другой переходной трубки был заглушен диском из нержавеющей стали.

Другая трубчатая композитная мембрана была изготовлена ООО «Инновационная компания МЕВОДЭНА» из бесшовной ванадиевой трубки с толщиной стенки 150 мкм. Обе стороны мембранной трубки были покрыты палладием толщиной 2 мкм методом химического осаждения. Для подсоединения мембранной трубки к камере и для заглушения ее другого конца использовались разъемные механические соединения с прокладками из терморасширенного графита.

Мембрана из палладия, служившая эталонным образцом, была изготовлена из фольги палладия толщиной 100 мкм, методом, аналогичным описанному выше методу изготовления плоской композитной мембраны.

*Палладиование мембранных образцов выполнялось двумя методами:
с помощью плазменного и химического осаждения*

Плазменное нанесение было выполнено компанией «Innolume GmbH» с помощью установки магнетронного типа. Перед началом напыления палладия поверхность образцов очищалась аргонным травлением в ВЧ разряде с подачей смещения 620 В. За время травления (300 секунд) стравливался слой толщиной примерно 120 нм, что обеспечивало удаление поверхностных загрязнений, в основном, оксидных пленок. Осаждение палладия происходило за счет распыления мишени в магнетронном разряде при следующих параметрах: давление аргона – 0,3 Па, напряжение смещения на мишень – 425 В, расстояние между мишенью и образцами – 150 мм, диаметр мишени – 100 мм, температура мишени ~120 °С. Скорость осаждения палладия составляла при этом 5 Å/с. На рис. 6,А представлено электронно-микроскопическое изображение типичного образца палладиевого покрытия подложки из ванадия, полученного плазменным осаждением.

Химическое осаждение палладия проводилось следующим стандартным методом. Сначала поверхность ванадия была сенсibiliзирoвана и активирована погружением в растворы, соответственно, SnCl_2 ($4,5 \times 10^{-3}$ моль/л) и PdCl_2 ($5,9 \times 10^{-4}$ моль/л). Затем образец ополаскивался в дистиллированной воде и погружался в раствор химического палладиования, содержащий PdCl_2 (4 г/л), трилон Б (12 г/л) в качестве комплексообразователя, и N_2H_4 (6 г/л (в виде 5 % раствора)) в качестве восстановителя. При температуре процесса 40 °С скорость осаждения была около 2 мкм/ч.

Химическое осаждение использовалось для палладиования образцов как плоской, так и цилиндрической формы, тогда как плазменным методом покрывались только плоские образцы.

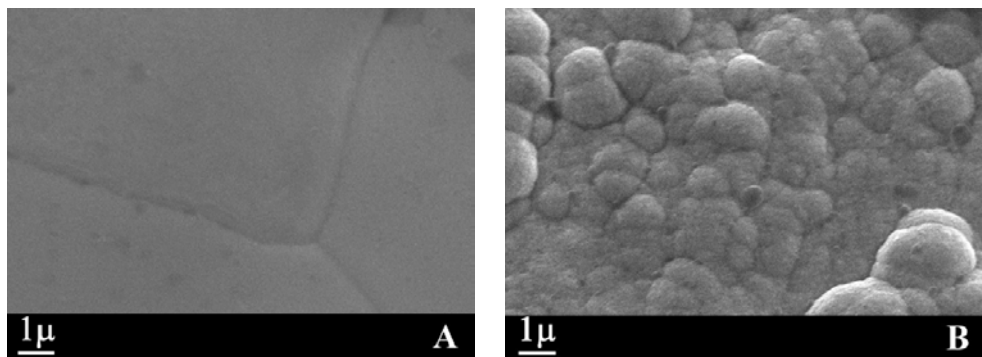


Рис. 6. Микрофотография палладиевого покрытия, нанесенного на ванадиевую фольгу методом плазменного напыления (А) и химического осаждения (В).
Толщина покрытий ≈ 2000 нм

Процедура активации мембраны

Сразу после установки все мембраны (как композитные, так и палладиевая) демонстрировали чрезвычайно низкую проницаемость из-за очень низкой величины вероятности абсорбции молекул H_2 при рабочей температуре ($400^\circ C$). Процедура активации заключалась в ряде последовательных циклов экспозиции образцов мембран (обеих сторон) в O_2 при давлении ~ 10 Па и температуре $350^\circ C$. Вероятность абсорбции молекул H_2 измерялась после каждого цикла по измерению проникающего потока водорода при низких давлениях на входной стороне (10^{-3} – 10^{-1} Па). Активация прекращалась, когда проникающий поток переставал расти. Обычно это происходило после 3–6 циклов активации в O_2 . Такие активационные процедуры проводились перед каждым циклом измерений проницаемости (например, зависимости проникающего потока от входного давления). Заметим, что экспозиция в кислороде мембраны из ванадия, не покрытого палладием, приводит к снижению вероятности абсорбции молекул H_2 .

Результаты и их обсуждение

Проницаемость

Активация мембранных образцов. Когда эксперименты по проникновению водорода сквозь композитную мембрану Pd(2μm)-V(100μm)-Pd(2μm) при $400^\circ C$ проводятся без предварительной активации, начиная с минимального давления H_2 , наблюдаемая зависимость j от P_{in} имеет форму гистерезиса (рис. 7). Это указывает на происходящую при высоких давлениях водорода активацию поверхности палладия, приводящую к росту проницаемости.

Из-за того, что проницаемость в области низких давлений лимитируется диссоциативным прилипанием молекул водорода (рис. 2, уравнения (8) и (9)) величина коэффициента прилипания α до и после активации может быть легко найдена, и составила соответственно $3 \cdot 10^{-6}$ и $7 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, начальная активность поверхности палладия чрезвычайно низка (заметим, что $\alpha \approx 1$ для

атомарно чистой поверхности палладия [24]). Активация радикально повышает величину α (более чем в 30 раз), однако она остается настолько низкой ($7 \cdot 10^{-5}$), что диссоциативное прилипание молекул является лимитирующей стадией процесса проникновения, и это приводит к тому что, проникающий поток оказывается заметно ниже своего теоретического предела даже при самых высоких давлениях (сравни рис. 2 и 7).

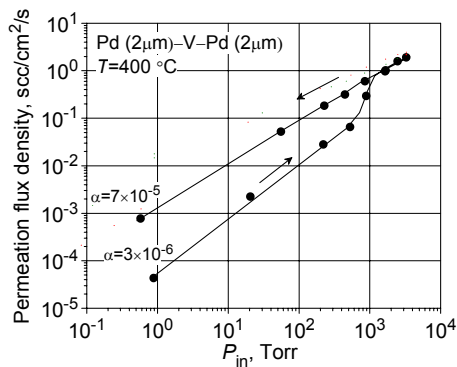


Рис. 7. Влияние активации в водороде на плотность проникающего потока H_2 через композитную мембрану Pd(2µm)-V(100µm)-Pd(2µm) плоской формы, покрытую палладием методом плазменного нанесения

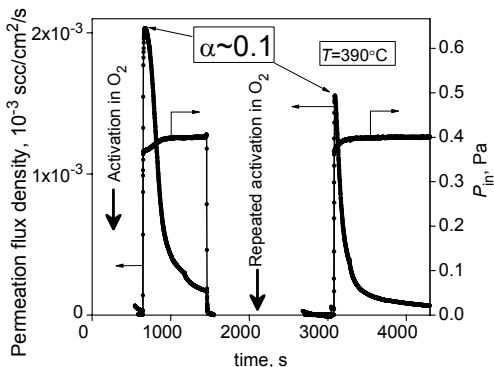


Рис. 8. Влияние активации в кислороде на плотность проникающего потока H_2 через композитную мембрану Pd(2µm)-V(100µm)-Pd(2µm) плоской формы, покрытую палладием методом плазменного нанесения. Правая ось – давление H_2 на входе, левая ось – плотность проникающего потока. Демонстрируется эволюция проницаемости после активации

Большая часть образцов мембран была предварительно активирована в кислороде (процедура описана в разделе 3.4). Эволюция активности поверхности в результате этой процедуры наблюдалась по изменению проникающего потока в области низких давлений ($P_{in} = 0,4$ Па), где проницаемость определяется главным образом диссоциативным прилипанием (уравнения (8) и (9), рис. 2)). На рис. 8 представлен типичный пример такого эксперимента. Проникающий поток H_2 , измеренный сразу после процедуры активации, соответствует значению $\alpha \approx 0,1$. Таким образом, активация в O_2 была значительно более эффективна по сравнению с активацией в H_2 . Однако начальный высокий уровень проницаемости существенно снижлся (рис. 8), достигая стационарного значения в условиях нашего эксперимента. Соответствующая этому стабильному уровню проницаемости величина α ($\approx 4 \cdot 10^{-4}$) была намного ниже, измеренной сразу после активации в O_2 ($\alpha \approx 0,1$), однако оставаясь существенно выше значения α , достигнутого при активации в H_2 ($\alpha \approx 7 \cdot 10^{-5}$). Повторная активация мембраны в кислороде приводила к восстановлению начального значения α .

Проницаемость при 400 °C. На рис. 9 представлены изотермы (400 °C) плотности потока, проникающего через композитные мембраны Pd(2µ)-V(100 µ)-Pd(2µ) плоской и трубчатой формы, покрытые палладием методами

плазменного и химического осаждения. Экспериментальные данные, полученные для мембраны из палладия толщиной 100 мкм, приведены для сравнения.

Низкие давления. В области низких давлений проникающий поток через наши композитные мембраны и через мембрану из палладия одинаковы (рис. 9,а). Этот результат является ожидаемым (см. уравнения (8) и (9)), потому что в этой области давлений проникновение водорода лимитируется диссоциативным прилипанием молекул H_2 к поверхности палладия (соответственно, проникающий поток пропорционален давлению водорода на входе мембраны: $j \propto P_{in}$). Стоит отметить, что почти один и тот же проникающий поток, и, соответственно, одинаковый коэффициент прилипания α наблюдался для поверхностей палладия, имеющих разную морфологию и полученных различными методами: плазменным напылением (рис. 6,а), химическим осаждением (рис. 6,В) и прокатом (Pd фольга).

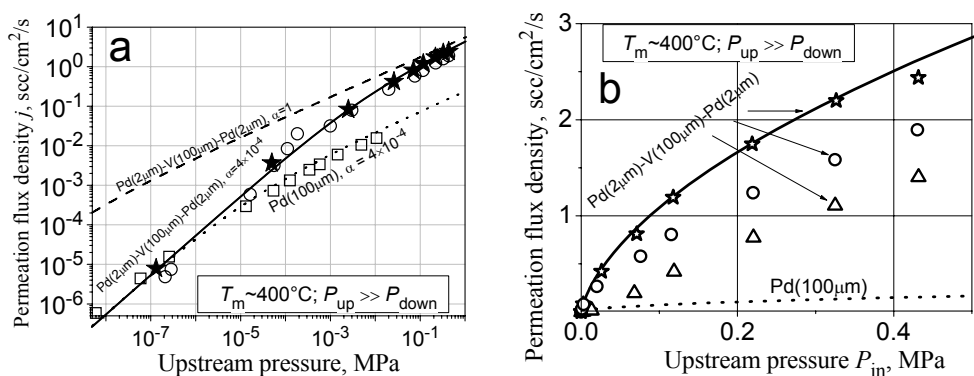


Рис. 9. Изотермы (400 °С) плотности проникающего потока сквозь композитные мембраны Pd(2µm)-V(100µm)-Pd(2µm) и сквозь мембрану из палладия толщиной 100µм в логарифмическом (а) и линейном (б) масштабах. Символы \triangle и \square показывают экспериментальные данные для плоских композитных мембран, покрытых палладием, соответственно, плазменным и химическим методами, и активированных в кислороде, \circ – экспериментальные данные для трубчатых композитных мембран, покрытых палладием химически и активированных в H_2 (но не в O_2), \bullet и пунктирная линия – экспериментальные данные для плоской палладиевой мембраны толщиной 100 мкм, активированной в O_2 , сплошная и штриховая линии – расчеты по уравнениям (1) и (5), соответственно, при $\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 1$

Из уравнения (9) следует, что в режиме ограничения проницаемости скоростью прилипания молекул, при $\alpha_{in} = \alpha_{out} \equiv \alpha$, проникающий поток пропорционален α , и, следовательно, величина α может быть легко найдена из представленных экспериментальных данных: $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-4}$. Это значение α было относительно стабильным в условиях нашего эксперимента по проницаемости. С учетом того, что в случае чистой поверхности величина α достигает 1 [24], такое значение α означает, что поверхность палладия сильно загрязнена (наиболее вероятно, углеродом [25]), что неизбежно происходит в не сверхвысоковакуумных условиях.

Средние давления. Проникающие потоки сквозь композитную и сквозь палладиевую мембраны тем сильнее различаются, чем выше давление водорода в этой переходной области (рис. 9,а), в которой сравнимы вклады диссоциативного прилипания и объемной диффузии.

Высокие давления. При высоких давлениях режим ограничения проницаемости диффузией водорода в объеме ($j \propto \sqrt{P_{in}}$) был достигнут как для композитных мембран, так и для палладиевой. Отношение j_v/j_{pd} , достигнув ≈ 20 (рис. 9,б) сохраняло это значение и при дальнейшем росте давления (рис. 9,а).

Если взять значение коэффициента прилипания, полученное при низких давлениях ($\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$), то расчеты величины проникающего потока j , проведенные с помощью уравнения (1) очень хорошо ложатся на экспериментальные точки во всем диапазоне давлений от 10^{-8} МПа до 0,5 МПа (рис. 9, сплошная линия). Это означает, что коэффициент прилипания остается постоянным вплоть до самых высоких давлений (при 400 °С), и, в частности, не снижается из-за насыщения поверхности палладия атомами водорода. Таким образом, наш эксперимент является еще одним свидетельством того, что насыщение поверхности не является существенным фактором при достижении максимально высоких проникающих потоков при высоких давлениях (см. также раздел 2). Причиной этого, возможно, является то, что теплота хемосорбции водорода на загрязненной поверхности палладия (включая активные центры) может быть значительно ниже, чем в случае чистой поверхности металла [8, 25]. В общем, эта проблема связана с чрезвычайно сильным влиянием неметаллических примесей на каталитическую активность поверхности металлов [25–28].

Сравнение экспериментальных значений проникающего потока с рассчитанными для $\alpha=1$ (рис. 9,а, штриховая линия) демонстрирует, что теоретический предел почти достигается при давлениях $P_{in} > 0,1$ МПа, в отличие от области низких давлений, где он остается намного ниже предельного.

Долговременные испытания

Испытывались две плоские мембраны, одна из которых покрыта палладием плазменным, а другая химическим осаждением. Обе мембраны были активированы в кислороде с помощью процедуры, описанной выше, после чего установился практически постоянный коэффициент прилипания ($\alpha \approx 7 \cdot 10^{-4}$ для обеих мембран). В результате этого проникающий поток, наблюдаемый при низких давлениях ($P_{in} < 10^{-5}$ МПа) и 400 °С был практически стабилен и, если все-таки химическая пассивация поверхности приводила к некоторому снижению проницаемости, проникающий поток при низких давлениях мог быть восстановлен повторной активацией мембраны в кислороде.

Однако когда эксперимент проводился при той же температуре, но при высоком давлении (0,43 МПа), проникающий поток постепенно падал (рис. 10) и дополнительная активация в кислороде не приводила к восстановлению потока.

Мембрана, покрытая палладием методом плазменного осаждения, демонстрировала несколько более высокую стабильность по сравнению с мембраной, полученной химическим осаждением палладия, хотя различие не радикально.

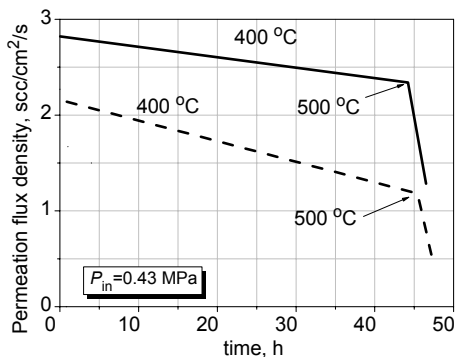


Рис. 10. Эволюция во времени проникающего потока через плоскую композитную мембрану Pd(2 μ m)-V(100 μ m)-Pd(2 μ m) сплошная линия – плазменное нанесение палладия, пунктирная линия – химически нанесение палладия

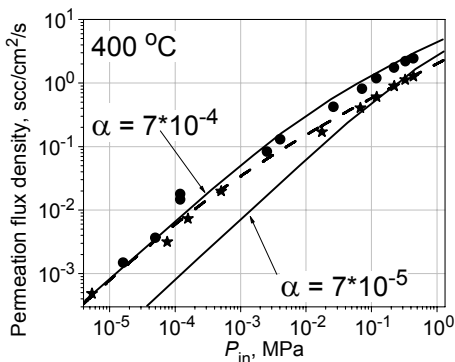


Рис. 11. Изотермы проникающего потока через плоскую композитную мембрану Pd(2 μ m)-V(100 μ m)-Pd(2 μ m), полученную плазменным нанесением палладия. \circ – начальное состояние после активации в O₂; \star – после долговременных испытаний при $P_{H_2} = 0,43$ МПа и $T = 400$ °С. Сплошные линии – расчет по формулам (1) и (5) с $\alpha = 7 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 7 \cdot 10^{-5}$. Штриховая линия расчет по формуле (1) с $\alpha = 7 \cdot 10^{-4}$ и сумме объемного переноса (4) увеличенной по сравнению с (5) в 2 раза

Снижение потока резко ускорялось при повышении температуры до 500 °С (рис. 10). Последнее является свидетельством того, что интердиффузия между палладиевым покрытием и ванадиевой подложкой является наиболее вероятной причиной падения проницаемости. Дополнительный аргумент в пользу такой интерпретации дает сравнение зависимости от давления водорода проникающих потоков через мембрану в начальном состоянии и после долговременной работы (рис. 11). Характерной особенностью этих изотерм является то, что проникающий поток заметно снижается только при высоких давлениях, в то время как при низких остается почти неизменным (рис. 11). Последнее означает, что коэффициент прилипания α не изменился, так как при низких давлениях проникающий поток лимитируется прилипанием молекул (рис. 2, уравнение (9)). С другой стороны, уменьшение j при высоких P_{in} означает снижение скорости переноса водорода в объеме металла, т. е. увеличением суммы (4) в уравнении (1), т.к. при высоких давлениях проникающий поток определяется главным образом диффузией водорода в объеме (рис. 2, уравнение (7)). Это также подтверждается тем, что активация в кислороде не приводит к восстановлению деградированной мембраны, в то время как если проницаемость снижается на начальной стадии (из-за каких-либо химических воздействий), активация в O₂ полностью восстанавливает начальную проницаемость.

Соответственно, в отличие от экспериментальной зависимости $j(P_{in})$ для начального состояния мембраны (сплошная линия на рис. 11), зависимость $j(P_{in})$

для деградированной мембраны не может быть описана уравнением (1) с использованием экспериментально найденной величины α ($\alpha = 7 \cdot 10^{-4}$) и суммы объемного переноса (5) не содержащей никаких дополнительных слагаемых, соответствующих пограничным слоям. Для этого надо взять сумму объемного переноса (4), существенно увеличенную по сравнению с (5) (примерно в 2 раза)

за счет добавления двух дополнительных слагаемых $\left(\frac{l_b}{S_b D_b} \right)_{in} + \left(\frac{l_b}{S_b D_b} \right)_{out}$,

соответствующих пограничным слоям V-Pd на входной и выходной сторонах мембраны (штриховая линия на рис. 11).

Эдлунд с соавторами [29] нашел, что проницаемость сплава Pd-V, образующегося в результате интердиффузии между Pd и V примерно в 100 раз ниже проницаемости палладия при 700 °С. Наиболее вероятно, что эта разница еще больше при 400 °С. Если это так, то с помощью уравнений (1) и (5) легко оценить, что интердиффузия на несколько десятков нанометров может быть достаточной для наблюдаемого падения проницаемости. Паглиери с соавторами продемонстрировал с помощью анализа профиля концентрации, что такое перемешивание между Pd и V действительно происходит при 400 °С [30].

С другой стороны, перемешивание ванадия и палладия при столь низкой температуре, как 400 °С, трудно приписать транскристаллической диффузии. Обычно считается, что диффузия по межзерненным границам ответственна за перемешивание материалов тонких пленок и подложек [31]. В этом контексте можно было бы ожидать намного большей разницы в стабильности мембран, приготовленных разными методами (химическое осаждение и плазменное напыление палладия), чем это наблюдалось в реальности (рис. 10), принимая во внимание выраженную разницу в морфологии слоев палладия (рис. 6).

Заметим, что, несмотря на постепенное снижение проникающего потока при 400 °С, это снижение было довольно медленным, и проникающий поток оставался очень высоким (более $2 \text{ см}^3(\text{н.у.})/\text{см}^2/\text{с}$) после 45 часов работы.

Механическая стабильность

Влияние циклического изменения давления водорода на механическую стабильность мембран. Трубчатая мембрана с графитовым уплотнением была подвергнута ста циклам изменения давления водорода на ее входе от 0 до 0,6 МПа при 400 °С. В процессе этих испытаний мембрана периодически тестировалась на целостность путем измерения перепуска N_2 с входной стороны (при 0,1 МПа) на выходную (вакуум). После 100 таких циклов мембрана сохранила свою форму и герметичность при отсутствии каких-либо видимых изменений. Результаты теста на герметичность представлены на рис. 12. Механическое уплотнение изначально не было абсолютно плотным. За первые 20 циклов эта начальная течь возросла примерно в 2 раза и затем оставалась почти постоянной. Результирующая герметичность обеспечивала довольно высокую чистоту проникающего водорода, например, в случае выделения водорода из эквимольной смеси H_2/N_2 при полном давлении 1,2 МПа на входе и вакууме на выходе чистота водорода составила бы 99,997 %.

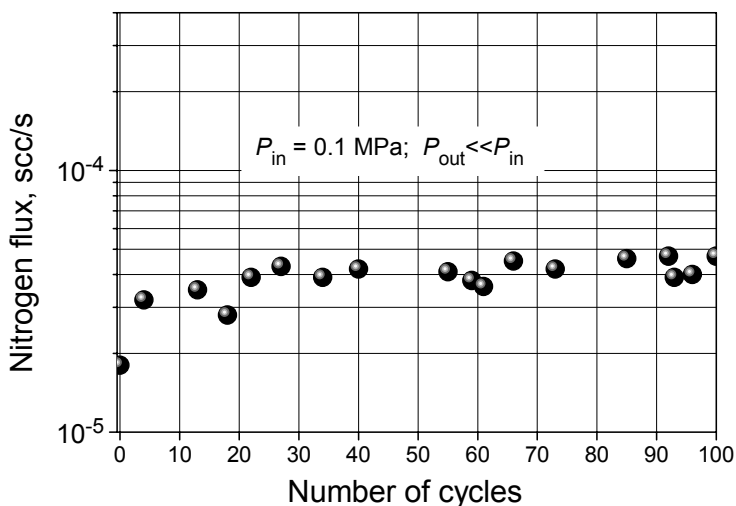


Рис. 12. Развитие негерметичности графитового уплотнения трубчатой композитной мембраны в результате серии циклических изменений входного давления водорода от 0 до 0,6 МПа при 400 °С

Отметим, что концентрация водорода c_H/c_V при каждом цикле этого эксперимента достигала 0,42 (в соответствии с данными, представленными на рис. 2). Это значение существенно превышает $c_H/c_V = 0,22$, при котором происходит переход в хрупкое состояние при 400 °С, согласно данным работы [17]. Таким образом, трубчатые мембраны продемонстрировали небольшое снижение герметичности механических соединений при полном сохранении их целостности в результате ста циклов перехода в хрупкое состояние и обратно.

Стабильность формы плоских мембран. В соответствии с вышеизложенным, трубчатые мембраны сохраняли свою форму при работе с водородом, включая циклирование давления водорода с входной стороны (от 0 до 0,6 МПа при 400 °С). Напротив, форма плоских мембран необратимо изменилась в результате экспериментов по проникновению водорода (рис. 13). Изначально плоская мембрана стала выпуклой при работе с водородом при давлениях на входной стороне до 0,43 МПа и вакууме на выходной стороне. Интересно, что выпуклость обращена в сторону, противоположную направлению давления (т. е. в сторону входа). Однажды образовавшись, эта форма не менялась при дальнейшей работе в среде водорода.

Заметим, концентрация c_H/c_V в плоской мембране достигала $\approx 0,3$, т. е. эта мембрана также становилась хрупкой [17], и при изменении давления водорода переход в хрупкое состояние и обратно происходил многократно.

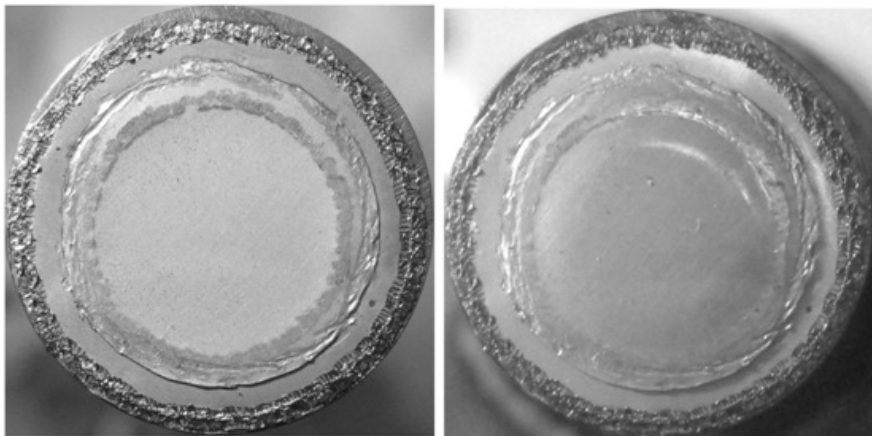


Рис. 13. Образец плоской композитной мембраны Pd(2 μ m)-V(100 μ m)-Pd(2 μ m) до (слева) и после (справа) работы с водородом

Влияние температуры. При испытаниях при рабочей температуре (400 °С) отсутствовали какие-либо нарушения целостности тела мембраны, однако деструктивные изменения появлялись в местах соединений мембран с конструктивными элементами (сварные или разъемные), в случае если эти соединения были сделаны слишком жесткими. Была проведена специальная проверка способности фольги из ванадия сохранять свою целостность в атмосфере водорода при более низких температурах. Незакрепленная полоска из ванадиевой фольги, покрытой с обеих сторон слоем палладия (Pd(2 μ m)-V(100 μ m)-Pd(2 μ m)) экспонировался в водороде при давлении 1 МПа для достижения равновесной концентрации растворенного в ванадии водорода при данной температуре. После этого водород откачивался, образец обезгаживался и осматривался. При температурах 400 °С, 350 °С, 300 °С, 250 °С и 200 °С никаких нарушений целостности образца не произошло. Заметим, что концентрация водорода c_H/c_V при 1 МПа H_2 при всех температурах превышала 0,5 и была равной 0,71 при 200 °С. Разрушение образца (см. рис. 14) произошло при температуре 150 °С. Надо иметь в виду, что эта температура лежит ниже точки образования гидридов в ванадии [11], и гидридная фаза, по всей видимости, действительно образовалась при 1 МПа водорода.

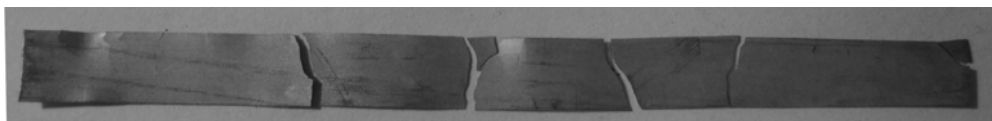


Рис. 14. Образец палладированной ванадиевой фольги толщиной 0,1 мм, разрушенный в результате испытаний в водороде при температуре 150 °С и давлении H_2 1 МПа

Заключение

В широком диапазоне давлений исследовано пропускание водорода композитными мембранами Pd-V-Pd плоской и трубчатой формы, с плазменным и химическим палладиевыми покрытиями, и с разными способами соединения мембран с конструкционными материалами. Экспериментально продемонстрировано, что в области низких давлений композитные мембраны Pd-V-Pd пропускают водород практически с той же скоростью, что и палладиевые, тогда как в области высоких давлений (представляющих практический интерес) скорость пропускания водорода композитными мембранами оказывается в 20 раз выше, чем палладиевыми (при 400 °С). Такое поведение соответствует теоретическим представлениям, согласно которым в области низких давлений фактором, лимитирующим проникающий поток, является диссоциативное прилипание молекул H_2 к поверхности палладия, а в области высоких – транскристаллический перенос атомов H, который в ванадии происходит много быстрее, чем в палладии.

Несмотря на то, что концентрация атомов H в V существенно превышала уровень, при котором происходит переход в хрупкое состояние (при 400 °С), композитные мембраны плоской и трубчатой формы работали без каких-либо признаков нарушения герметичности самой мембраны, включая 100-кратное циклирование давления H_2 от 0 до 0,6 МПа. Более критическим в отношении механической стабильности является соединение мембраны с нержавеющей сталью. Плоские мембраны успешно работали со сварным соединением, трубчатые – с механическим, включая 100-кратное циклирование давления H_2 .

Некоторое снижение скорости пропускания водорода во времени объясняется интердиффузионным перемешиванием палладиевого покрытия и ванадия с образованием малопроницаемого сплава Pd-V на интерфейсе.

Композитные мембраны Pd-V-Pd, обладающие громадной удельной проницаемостью, 100 %-й селективностью и низкой стоимостью должны найти практическое применение. Их дальнейшее развитие может идти в двух направлениях: повышения термостабильности (например, с помощью барьерного слоя между Pd и V) и оптимизации растворимости водорода путем легирования ванадия другими металлами.

Список литературы

1. Wee J. H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007. 11. P. 1720–1738.
2. Peters T. A., Stange M., Klette H., Bredesen R. High pressure performance of thin Pd–23 % Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux // *J. of Membrane Science*. 2008. 316. P. 119–127.
3. Islam M. S., Rahman M. M., Ilias S. Characterization of Pd-Cu membranes fabricated by surfactant induced electroless plating (SIEP) for hydrogen, Separation // *International J. of Hydrogen Energy*. 2012. 37. P. 3477–3490.

4. Peters T. A., Tucho W. M., Ramachandran A. et al. Thin Pd–23 %Ag/stainless steel composite membranes: Long-term stability, life-time estimation and post-process characterization // *J. of Membrane Science*. 2009. 326. P. 572–581.
5. Alimov V. N., Hatano Y., Busnyuk A. O. et al. Hydrogen permeation through the Pd–Nb–Pd composite membrane: Surface effects and thermal degradation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. 36. P. 7737–7746.
6. Livshits A. I., Notkin M. E. Superpermeability of a Niobium Membrane with Respect to Hydrogen Atoms and Ions // *Sov. Tech. Phys. Lett.* 1981. 7. P. 605–608.
7. Moss T. S., Peachey N. M., Show R. C., Dye R. C. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. Vol. 23, N 2. P. 99–106.
8. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A. Physico-Chemical Origin of Superpermeability – Large-Scale Effects of Surface Chemistry on «Hot» Hydrogen Permeation and Absorption in Metals // *J. Nucl. Mater.* 1990. 170. P. 74–94.
9. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A., Grigoriadi I. P. Large-Scale Effects of H₂O and O₂ on the Absorption and Permeation in Nb of Energetic Hydrogen Particles // *Ibid.* 1991. 178. 1.
10. Livshits A., Sube F., Notkin M. et al. Plasma Driven Superpermeation of Hydrogen through Group Va Metals // *J. Appl. Phys.* 1998. 84. P. 2558–2564.
11. *Gase und Kohlenstoff in Metallen* / Ed. by E. Fromm, E. Gebhardt. Berlin: Springer, 1976.
12. Livshits A. I., Yuchimchuk A. A., Musyaev R. K. et al. Selective pumping of D/T in fusion device exhausts by superpermeable membranes, 8th Int. Conference on Tritium Science and Technology, September 16–21, 2007, Rochester, USA.
13. Influence of surface coating on the performance of vanadium-copper, vanadium-titanium, and tantalum membranes for hydrogen separation, S. N. Paglieri, D. R. Pesiri, R. C. Dye et al. 8th International Conference on Inorganic Membranes, Cincinnati, Ohio, July 18–22, 2004.
14. Schober T., Vanadium-, Niobium- And Tantalum-Hydrogen // *Solid State Phenomena*. 1996. 49–50. P. 357–422.
15. Nambu T., Shimizu K., Matsumoto Y. et al. Enhanced hydrogen embrittlement of Pd-coated niobium metal membrane detected by in situ small punch test under hydrogen permeation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. 446–447. P. 588–592.
16. Gahr S., Birnbaum H. Hydrogen embrittlement of niobium-III. High temperature behavior // *Acta Metallurgica*. 1978. 26. P. 781–788.
17. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. V–W alloy membranes for hydrogen purification // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. 509. P. 881–884.
18. Yang J. Y., Nishimura C., Komaki M. Preparation and characterization of Pd–Cu/V–15Ni composite membrane for hydrogen permeation // *Ibid.* 2007. 431. P. 180–184.
19. Nishimura C., Komaki M., Amano M. Hydrogen permeation characteristics of Vanadium-Nickel alloys // *Materials Transactions*. 1991. 6 32. P. 501–507.
20. Paglieri S. N., Wermer J. R., Buxbaum R. E. et al. Development of membranes for hydrogen separation: Pd coated V–10Pd // *Energy Materials*. 2008. 3. P. 169–176.
21. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. High hydrogen permeability in the Nb-rich Nb–Ti–Ni alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. 407. P. 115–117.

22. Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. 446–447. P. 539–542.
23. Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. 32. P. 615–619.
24. Лившиц А. И., Самарцев А. А. Достижение предельных значений коэффициента прилипания и вероятности проникновения в системе водород-палладиевая перегородка // *Ж. тех. физ.* 1979. Т. 49. Вып. 116. С. 2433–2436.
25. Дорошин А. Ю., Лившиц А. И., Самарцев А. А. Влияние углерода на поверхности на взаимодействие палладия с атомарным и молекулярным водородом // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1987, № 4. С. 37–43.
26. Hatano Y., Watanabe K., Livshits A. et al. Effects of bulk impurity concentration on the reactivity of metal surface: Sticking of hydrogen molecules and atoms to polycrystalline Nb containing oxygen // *J. Chem. Phys.* 2007. 127. P. 204707.
27. Doroshin A. Yu., Livshits A. I., Samartsev A. A. A Remarkable Feature in Hydrogen Atoms Interaction with Palladium Surface Passivated by Sulphur // *Phys. Chem. Mech. Surf.* 1987. 4. P. 2321.
28. Horz G., Kanbach H., Vetter H. The influence of Surface segregation of oxygen on the decomposition of hydrocarbons on transition Metals // *Mater. Sci. Eng.* 1980. 42. P. 145.
29. Edlund D. J., McCarthy J. The relationship between intermetallic diffusion and flux decline in composite-metal membranes: implications for achieving long membrane lifetime // *J. of Membrane Science*. 1995. 107. P. 147–153.
30. Pagliery S. N., Anderson I. E., Terpstra R. L. et al. Metal Membranes for Hydrogen Separation, 20-th Annual Conf. Fossil Energy Matter, Knoxville, Tennessee, USA, US DOE, 12–14 June 2006.
31. Kohn A., Eizenberg M., Shacham-Diamand Y. Copper grain boundary diffusion in electroless deposited cobalt based films and its influence on diffusion barrier integrity for copper metallization // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94, N 5.