

Металлические мембраны для очистки водорода: проблемы, тенденции и перспективы применения

В.А. Полухин, С.Х. Эстемирова

ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»

620016, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

p.valery47@yandex.ru, esveta100@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.686

Аннотация: Проблемы, связанные с глобальным потеплением из-за выбросов парниковых газов в результате деятельности человека, заставляют искать пути к созданию новых технологий сокращения выбросов CO_2 при сжигании ископаемого топлива. Водород является чистым и эффективным энергоносителем, поэтому водородная энергетика рассматривается как одно из стратегических направлений развития энергетической безопасности и устойчивости. Хотя водород можно производить путем электролиза воды, в настоящее время большая часть производимого во всем мире водорода по экономическим причинам поступает из парового риформинга природного газа, который должен быть подвергнут очистке от примесей до сверхвысокой чистоты. Традиционные методы, основанные на абсорбции–десорбции при переменном давлении с помощью криогенной дистилляции, являются энергоемкими, что побуждает разрабатывать новые высокоселективные и энергоэффективные технологии очистки H_2 . К таким технологиям относится быстро развивающаяся мембранная технология, которая на данный момент, еще не достигла того уровня, который необходим для ее повсеместного промышленного применения. В данной обзорной статье проанализированы основные аспекты текущих исследований в области технологии очистки водорода с помощью плотных металлических мембран с акцентом на их технологическую устойчивость за счет подбора их химического состава (в том числе мультикомпонентного) и оптимизации структурного состояния. Рассматриваются также перспективы дальнейшего развития и использования этой технологии для нужд экономики.

Ключевые слова: мембранное разделение газов, очистка водорода, ОЦК-структура, ГЦК-структура, высокоэнтропийные сплавы, аморфные сплавы, растворимость, проницаемость водорода, диффузия, термостабильность, хрупкость.

1. Введение

Способность водорода проникать через объемные металлы было обнаружено еще в 1863 году [1]. И лишь столетие спустя возможность использования палладиевых мембран для отделения водорода в газовых смесях привлекла большое внимание со стороны научного сообщества [1], значительно возросшее в последние годы из-за необходимости создания новых природосберегающих технологий [2] в которых водороду уделяется значимая роль в качестве важного энергетического вектора.

В самом широком смысле мембрана – это барьер, который позволяет избирательно проникать сквозь него определенным молекулам. Применительно к технологии очистки и разделения газообразного H_2 это означает, что молекулы водорода избирательно взаимодействуют с

мембраной, проникая сквозь нее. Металлические мембраны обычно представлены плотными листами или пленками, через которые проникает H_2 в виде его компонентов — протонов и электронов [3]. Механизм проникновения требует проводимости свободных электронов и наличия определенных каталитических поверхностей для диссоциации H_2 на стороне потока сырого газа и повторной ассоциации протонов и электронов на стороне продукта (см. рис. 1). Он включает следующие шесть элементарных ступеней:

- 1) адсорбцию молекулы водорода на поверхности мембраны со стороны подачи,
- 2) диссоциацию молекулярного водорода на атомы на поверхности мембраны,
- 3) растворение атомарного водорода в междоузлиях кристаллической решетки металла,
- 4) диффузию атома водорода через мембрану,
- 5) рекомбинацию двух атомов водорода с образованием молекул водорода на поверхности со стороны пермеата,
- 6) десорбцию с поверхности в виде молекулы [4].

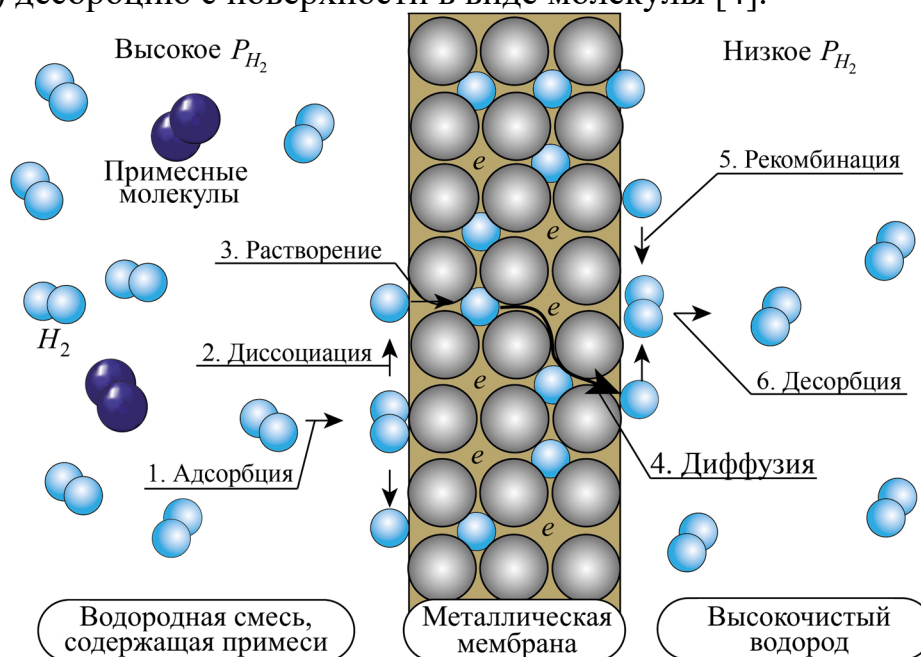


Рис. 1. Ступенчатый механизм диффузии водорода через плотные металлические мембраны [4].

Селективность водорода в металлических мембранах обычно очень высока, поскольку плотная структура предотвращает прохождение крупных атомов и молекул, таких как угарный или углекислый газ, кислород, азот и др. Металлические мембраны обладают не только высокой селективностью, обеспечивающей получение высокочистого водорода, но и повышенной термической стабильностью при высоких

рабочих температурах.

Для промышленных применений водородопроницаемые мембраны должны обладать следующими характеристиками:

- 1) высокая селективность по отношению к водороду,
- 2) высокая водородопроницаемость при эксплуатации в диапазоне температур 300-700°C,
- 3) устойчивость к термоциклированию,
- 4) высокая механическая и химическая стабильность,
- 5) экономичность.

В настоящее время разработкой мембран занимается множество научных коллективов по всему миру. Проводится большое количество экспериментальных и теоретических исследований, включая разработку современных технологий производства водорода с использованием мембран и мембранных реакторов [5, 6]. Движущей силой для исследований и разработок современных мембранных материалов для очистки водорода является высокий спрос на высококачественные водородные продукты [7]. Быстро развивающаяся мембранная технология демонстрирует несомненные преимущества энергоэффективности, рентабельности и экологической привлекательности по сравнению с традиционными методами разделения. В этой статье мы проанализировали современное состояние исследований одного из направлений мембранных технологий для очистки водорода - плотных металлических мембран, рассмотрели проблемы и перспективы их будущего применения.

2. Подбор элементов для плотных металлических мембран

Наиболее подходящими для мембранного разделения водорода являются металлы, имеющие высокую проницаемость H_2 [8] высокую диффузию или растворимость [9] и хорошую термическую стабильность при повышенных температурах [10]. К ним относятся прежде всего палладий и его сплавы, а также никель, платина и металлы IV–V групп периодической таблицы.

2.1. Палладий и его сплавы

Водородопроницаемые металлические мембраны из палладия и его сплавов наиболее широко изучены из-за их высокой водородопроницаемости, химической совместимости со многими углеводородсодержащими газовыми потоками и теоретически бесконечной водородной селективности (см. обзоры 11-14]. Использование чистого Pd имеет ограничения: при температуре около 300°C и повышенном давлении (2 МПа) происходят взаимные превращения α и β гидридных фаз, приводящие к разрушению мембран после нескольких

циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода [15]. Температуру фазового перехода снижают путем легирования палладия другими металлами, такими как Ag , Cu , Au , Ni . В результате легирования разрушения мембраны не происходит, поскольку разница между размером решетки в обеих α и β фазах мала. При этом проницаемость водорода достигает или превышает проницаемость чистого Pd [14, 16]. Этот эффект связывают с расширением решетки за счет внедрения более крупных атомов [17].

Бинарные сплавы Pd с серебром, золотом и медью имеют как существенные преимущества, так и значительные недостатки по сравнению с чистым Pd . Сплавы палладия с серебром являются наиболее изученными материалами для водородпроницаемой мембраны. Проницаемость водорода в них изменяется по экстремальному закону и достигает максимума при содержании серебра $\sim 15-25\%$ [11]. Так, например, в сплаве $PdAg$ растворимость водорода увеличивается с увеличением серебра до 23 ат.%, а проницаемость водорода в 1,7 раза выше, чем у чистого палладия при 623 К [18]. В то же время в этом сплаве уменьшается коэффициент диффузии, а также устойчивость к отравлению соединениями, содержащими серу и углерод [18]. В сплавах $PdAu$ с увеличением Au (оптимальное содержание Au – ~ 8 ат.%) повышается устойчивость мембран к отравлению соединениями серы, CO , CO_2 и одновременно повышается проницаемость водорода [19]. Восстановление проницаемости после отравления мембраны можно легко восстановить нагревом при 400-500°C [20, 21]. Для системы $PdCu$ проницаемость водорода зависит от типа кристаллической фазы, которая, в зависимости от состава и температуры, может быть либо ОЦК (объемно-центрированная кубическая) либо ГЦК (гранецентрированная кубическая) [22]. Система показывает максимальную проницаемость при содержании меди 53 ат.% в ОЦК-фазе [22], в то время ГЦК-фаза с меньшим содержанием меди оказалась более устойчивой к отравлению [22]. Преимуществом сплавов $Pd-Rh$ является возможность использования их при более низких температурах по сравнению с другими сплавами (ниже 200°C) [23], что попутно является фактором, повышающим устойчивость к отравлению H_2S [23]. К недостаткам можно отнести снижение селективности к H_2 при 550°C и образование пузырьков на поверхности зерен [24]. По данным исследования [25] мембрана $Pd_{82}-Ni_{18}$ в чистом водороде, а также в смеси с другими загрязняющими газами, показала бесконечную селективность по отношению к N_2 , пониженную проницаемость в чистом водороде по сравнению с мембранами $Pd-Ni$, имеющих более высокую концентрацию Pd , и снижение проницаемости

примерно на 50% в присутствии загрязняющих веществ, таких как CO и CO_2 [25]. Рабочие характеристики мембраны были стабильными в течение 150 ч испытаний. Снижение стоимости такой мембраны на 38% по сравнению с мембраной из чистого Pd делает ее экономически более эффективной [25].

Большое внимание уделяется разработке тройных сплавов на основе Pd [26], поскольку сочетание определенных элементов, таких как Cu , Au , Ag , Ta , Ru , Y , Nb и Mo , может улучшить проницаемость водорода и устойчивость к сероводороду [23, 27-29]. В последние десятилетия тройные сплавы $Pd-Cu-Au$, $Pd-Cu-Ag$ и $Pd-Ag-Au$ были подробно изучены для их возможного применения в качестве селективных мембран [26, 30, 31]. Эти тройные системы могут представлять различные кристаллические структуры, а использование элементов с большим межплоскостным расстоянием способствует увеличению проницаемости водорода. В то время как тройная система $PdAgAu$ образует ГЦК структуру во всем диапазоне составов, системы $PdCuAg$ и $PdCuAu$ демонстрируют сложные фазовые диаграммы в зависимости от состава и температуры, будучи способными образовывать структуры ОЦК, ГЦК и тетрагональную фазы. Фазовое состояние критически влияет на водородопроницаемость и устойчивость к некоторым химическим веществам (H_2S , CO , CO_2 , H_2O) [26]. Скорость диффузии водорода также зависит от параметра элементарной ячейки: с увеличением параметра ячейки, который, в свою очередь, зависит от концентрации каждого металла, скорость диффузии увеличивается. По данным [26], хотя водородопроницаемость в тройных сплавах ($PdAgAu$, $PdCuAg$ и $PdCuAu$) существенно не изменялась по сравнению с чистым палладием или его бинарными сплавами ($PdAg$, $PdAu$), все же удалось повысить химическую устойчивость и механическую прочность [26].

Escalante и др. [32] испытали четыре мембраны $Pd-Ni-Au$ с процентным содержанием никеля от 29 до 54%, которые показали почти бесконечную селективную стабильность к N_2 и хорошую термическую стабильность после циклов гидрирования/дегидрирования при различных температурах. Как и ожидалось, концентрация палладия оказала самое сильное влияние на проницаемость. С целью расширить решетку и увеличить тем самым междоузельные поры Chen и др. [33] подготовили две мембраны $Pd-Ru-In$ с концентрациями индия 1 и 2%. За счет расширения решетки водородопроницаемость мембран $Pd-Ru-In$ увеличилась в 1,6-2,2 раза по сравнению с мембраной $Pd-Ru$.

Исследования сплавов палладия с редкоземельными металлами, включая их использование в качестве мембран для проникновения

водорода начались еще в 70-х годах после сообщения Doyle M.L. с коллегами [34]. Редкоземельные элементы обладают ограниченной растворимостью в кристаллической структуре Pd [34]. Большая разница атомных радиусов палладия и редкоземельных металлов в твердых растворах предсказывала расширение кристаллической решетки, что должно было способствовать повышению проникновения водорода, и упрочнению мембраны. В работах [35-38] была найдена оптимальная концентрация допантов Tm , Gd и Y (6-8 ат.%), значительно улучшающая водородопроницаемость по сравнению с проницаемостью сплава $Pd_{75}Ag_{25}$. А именно, сплав $PdTm_7$ имел проницаемость в $\sim 1,77$ раза выше таковой для $Pd_{75}Ag_{25}$ [37], PdY_7 – выше в 4,09 раза [38], $PdGd_8$ – в 4,86 раза [36]. Сплав $PdCe_{5,7}$ показал самую низкую проницаемость, сравнимую с проницаемостью $Pd_{75}Ag_{25}$ [37]. Хотя мембраны $Pd-Y$ показали высокую водородопроницаемость и улучшение механических свойств из-за отсутствия теплового расширения и нивелирования разницы размеров ячейки α и β фаз [35], они показали низкую устойчивость к окислению и отравлению CO и углеводородов [39]. Допирование бинарного сплава $Pd_{95}Ag_5$ 6,3 ат.% Gd или Y увеличивало водородопроницаемость в 2-2,5 раза [36].

Сплавление палладия с редкоземельными элементами La , Nd , Sm , Lu (до 2 масс.%) также улучшило рабочие характеристики мембран: водородопроницаемость палладия повысилась в 1,5-2 раза в области температур 450-700 К, температура $\alpha \leftrightarrow \beta$ гидридного фазового перехода палладия сместилась в область более высоких температур [15]. Из всех редкоземельных металлов (РЗМ) самарий показал максимальный упрочняющий эффект при сохранении пластичности, близкой к пластичности чистого Pd . К недостаткам этого сплава можно отнести повышенную окисляемость, которая препятствует непосредственному использованию его в качестве мембран [15]. Наибольшую коррозионноустойчивость среди редкоземельных металлов показал лютеций. При этом сплавы $Pd-Sm$ показывают повышенную твердость при сохранении приемлемой пластичности и высокой водородопроницаемости. Сплав $PdLu_{7,7}$ при циклическом нагреве и охлаждении в атмосфере водорода в интервале температур 300-500°C показал высокую и стабильную водородопроницаемость ($\sim 3,5 \text{ нм}^3 \cdot \text{мм} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа}^{0,5})$) при 500°C [40].

С целью поиска новых элементов, повышающих водородопроницаемость мембран $Pd_{96}M_4$, Kang и др. [37] использовали вычислительные методы, которые показали, что наиболее

предпочтительными легирующими элементами являются тулий и европий. Более подробный обзор мембранных сплавов *Pd*-РЗМ выполнен в обзорах [6, 11, 12, 26, 29].

В литературе представлено несколько технико-экономических оценок использования палладиевых мембран для очистки H_2 [41]. В целом, они подтверждают экономическую целесообразность использования этих мембран, особенно при использовании в мелкомасштабном производстве [1].

2.2. Металлы IV-V групп

Некоторые металлы, относящиеся к четвертой (*Zr*, *Ti*, *Hf*) и пятой (*V*, *Nb*, *Ta*) группам, демонстрируют высокую водородопроницаемость, поэтому они интенсивно изучаются в качестве мембран для очистки/разделения водорода и являются альтернативой дорогим *Pd*-мембранам. Основными задачами этих исследований является не только снижение стоимости *Pd*-мембран, но и повышение устойчивости, а также увеличение производительности [3, 4, 42, 43]. Установлено, что металлы *Nb*, *Zr*, *V*, *Ta* имеют значительно более высокую водородопроницаемость, чем *Pd*. Эти металлы кристаллизуются в ОЦК-структуре, наиболее благоприятной для проникновения водорода (за исключением *Zr*, который при температурах ниже 550°C имеет гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру с содержанием водорода 7-57%) [44]. Существенным недостатком без-палладиевых («non-*Pd*») мембран являются слишком медленные процессы диссоциации/ассоциации H_2 на их поверхностях при высоких скоростях потока [43]. Кроме того, на поверхности мембран могут образовываться оксиды, препятствующие диссоциации молекул H_2 , последующему растворению атомов *H* в металле [45]. Это ограничивает их использование в качестве мембран для разделения H_2 , если поверхностное сопротивление каким-либо образом не устранить или не изменить. Наиболее распространенным способом преодоления этих проблем с улучшением служебных свойств (например, водородопроницаемости, прочности, долговечности, устойчивости к деградации) является легирование сплавов элементами с близкими конфигурациями атомов с сохранением однофазной ОЦК-структуры [46]. Спектр легирующих элементов широк, он включает такие элементы, как *Ti*, *Co*, *Cr* и *Al* в бинарных и тройных сплавах [47-50]. Также используются *Fe*, *Mn*, *Mo*, *Cu*, *Ni*, *Ga*, *Ge*, *Sn*, *Si*, *W*, *La* и *Be* [51-53]. Концентрация вторых или третьих элементов, которые могут быть добавлены для образования однофазного ОЦК-сплава с *V*, *Nb*, *Ta* или *Zr* легко подбираются в соответствии с фазовыми диаграммами бинарных и

тройных систем [54, 55]. Эффективными добавками для предотвращения образования гидридов, то есть подавления охрупчивания, являются металлы *Zr*, *Mo*, *Ru* и *Rh* [48, 52, 53, 56-59]. Для предотвращения отравления поверхности мембран газообразными примесями (H_2S , Co , H_2O) используют добавки таких элементов, как *Cu*, *Ni*, *Ag* или *Fe* [44, 51, 53].

Систематические исследования мембран на основе металлов пятой группы проводят исследователи Suzuki, Matsumoto и др. [59, 60], которые предложили методологию подбора элементов и их концентраций. Они установили, что переход из пластичного в хрупкое состояние происходит резко при достижении некоторой концентрации водорода. Например, в интервале температур от 573 до 773 К для чистого ниобия значение концентрации водорода в металле H/M составило около 0,25, а для чистого ванадия значение H/M – около 0,22. Эти концентрации они назвали пороговыми или, более точно, «концентрация водорода при переходе от пластичного состояния к хрупкому» («ductile-to-brittle transition hydrogen concentration (DBTC)» [61, 62]. Чтобы предотвратить водородную хрупкость, концентрацию водорода необходимо снизить до уровня ниже пороговой. Они провели теоретическое исследование влияния параметров на проницаемость и охрупчивание в основе которых лежало построение изотерм $P-C_H-T$ (P – давление, C_H – концентрация H , T – температура) [61, 62]. В результате авторы разработали следующие рекомендации. Для повышения устойчивости процессов газового разделения и производительности по выходу водорода необходимо, во-первых, наращивать разницу концентраций водорода на входе и выходе, во-вторых – ускорить процессы сорбции/десорбции водорода и его поглощаемость и, в третьих, контролировать уровень концентрации и наклон рассчитываемой кривой дифференциальной зависимости $d \ln(P/P^0)/dC_H$ [62]. Лучшим способом добиться оптимальных условий является смещение кривой $P-C_H-T$ в верхнюю левую область, что можно сделать путем легирования [62]. Тогда не только концентрация водорода подавляется ниже DBTC, но и наклон кривой $P-C_H-T$ ($d \ln(P/P^0)/dC_H$) становится круче усиливая потока водорода. Таким образом, чтобы усилить высокий поток водорода, предотвращая при этом водородную хрупкость, необходимо подобрать легирующие добавки и их концентрации в соответствии с оптимальными углом наклона и положением кривой $P-C_H-T$ при заданных температуре и давлении [62].

На основе вышеописанной концепции было разработано несколько мембранных сплавов с превосходными свойствами. Сплав $V-10$ моль.% *Fe*, разработанный для низкой рабочей температуры, продемонстрировал

высокую и стабильную водородопроницаемость в течение как минимум 1000 часов при 573 К без хрупкого разрушения [62]. Сплав ниобия $Nb-5 \text{ моль.}\% W-5 \text{ моль.}\% Mo$ показал примерно в пять раз выше водородопроницаемость, чем для мембраны из сплава $Pd-26 \text{ моль.}\% Ag$ при сохранении пластичности. Разработанный сплав $V-5 \text{ моль.}\% W-5 \text{ моль.}\% Mo$ показал проницаемость примерно в 4~5 раз выше, чем у сплавов $Pd-25 \text{ масс.}\% Ag$, $V-15 \text{ моль.}\% Ni$ и $Nb-30 \text{ моль.}\% Ti-30 \text{ моль.}\% Ni$ при 673~773 К [4]. Установлено также, что добавление рутения, вольфрама и молибдена (5 моль.% и 8 моль.%) в ниобий повышает коэффициент диффузии водорода при низких температурах [63].

3. Мультикомпонентные высокоэнтропийные мембранные сплавы

Мультикомпонентные сплавы, содержащие четыре и более элементов в эквимольном и не только эквимольном соотношении, известные как высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), также рассматриваются как эффективные мембранные материалы [64]. Сообщалось, что ВЭС отличаются превосходными механическими свойствами в широком диапазоне температур, хорошей износостойкостью, химической устойчивостью, фазовой стабильностью и низкими скоростями деградации [65]. Было показано, что сплавы $Nb-Ni-Ti-Zr-Co$ могут проявлять высокую водородопроницаемость до $10^{-8} \text{ моль } H_2 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-0.5}$ [66, 67]. Эти сплавы не представляли собой однофазный материал, они содержали в качестве основной ОЦК- мультикомпонентный неупорядоченный твердый раствор, обогащенный Nb , а также вторичные фазы $TiNi$, $ZrNi$, $ZrCo$ [66]. Было выявлено, что элементный состав фаз и микроструктура существенно влияют на водородопроницаемость и механические свойства сплавов.

Авторы [64] получили сплавы $Nb-Ni-Ti-Zr-Co$ с высоким, низким содержанием Nb , а также эквиатомный сплав и изучили влияние состава на микроструктуру, фазовый состав, постоянные решетки, твердость и водородопроницаемость. Было обнаружено, что в сплаве $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ образуются две ОЦК фазы: одна из них – близкая к эквимольному ОЦК- (Nb , Ni , Ti , Zr , Co) (84 об.%) фаза, вторая – ОЦК, обогащенная Nb . Сплав $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$ содержал 95 об.% обогащенной ниобием ОЦК, вторая – ОЦК- (Nb , Ni , Ti , Zr , Co). В сплаве $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ наряду с ОЦК-фазой содержались вторичные фазы В2 – $CoZr$ и В2 – Ni (Ti, Zr) [64]. Испытания на водородопроницаемость показали, что сплавы $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ и $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ демонстрируют высокую водородопроницаемость при 400°C, что делает их перспективными для мембран очистки водорода. Показано, что эквиатомный сплав проявляет наибольшую устойчивость к водородной хрупкости, в то время как сплавы

с высоким содержанием Nb подвержены охрупчиванию [64].

Серию высокоэнтропийных мембранных сплавов $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{25}M_5$ ($M = Al, Co, Cu$ или Pd) с мультифазной, преимущественно ОЦК – структурой получил Tang с соавторами [67]. Сплав $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{25}Al_5$ состоял из фаз ОЦК-(Nb, Ti, Zr), B2-(Ti, Zr) Ni и $ZrNi$. Остальные сплавы содержали в основном ОЦК-(Nb, Ti, Zr) фазу, а также фазу B2-(Ti, Zr) Ni . Сплавы $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{25}M_5$ ($M = Al, Pd$), хотя были хрупкими, но проницаемы для водорода. Сплавы $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{25}M_5$ ($M = Cu, Co$) показали хорошую пластичность. Значения проницаемости для сплавов с Al и Co при 673 К составили $3,73 \times 10^{-8}$ и $3,82 \times 10^{-8}$ [моль H_2 м $^{-1}$ с $^{-1}$ Па $^{-1/2}$] соответственно, что выше, чем у базового сплава ($Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{30}$). Металлы Cu и Pd оказали незначительное влияние на водородопроницаемость. Сплав $Nb_{40}Ti_{18}Zr_{12}Ni_{25}Co_5$ показал самую высокую водородопроницаемость, пластичность и стойкость к водородному охрупчиванию среди всех исследованных сплавов [67].

Мультикомпонентные сплавы $V_{35-x}Nb_xTi_{32,5}Co_{32,5}$ ($x = 0, 5, \dots, 35$), синтезированные Yan с сотрудниками, также имели мультифазную структуру. Наряду с основной ОЦК-фазой наблюдались вторичные фазы $Co_2(V, Nb)_3$ и Co_7Nb_6 . По мере замещения ванадия на Nb проницаемость сначала снижалась, затем увеличивалась. Несмотря на наличие вторичных фаз полученные аморфные сплавы обладают превосходными комплексными свойствами [68].

4. Аморфные мембранные сплавы

Аморфные мембранные сплавы являются многообещающей альтернативой мембранам из Pd и его сплавов из-за их более низкой стоимости и сопоставимой водородопроницаемости. Сообщается, что аморфные сплавы демонстрируют повышенную прочность, пластичность, коррозионную стойкость и многое другое. Для улучшения рабочих характеристик, а также для стабилизации аморфного состояния в аморфные металлические сплавы, такие как $Ni-Nb$, $Ni-Zr$ и $Ni-Nb-Zr$, добавляют легирующие элементы: Hf , Ta , Co , Cu , Mo , Ti и Al [45, 69-72]. Известно, что добавление кобальта снижает водородную хрупкость [69], а металлы Nb , Hf и Ta повышают термическую стабильность [45, 70, 71], титан снижает температуру кристаллизации [70]. Проблематичными оказались металлы Mo и W из-за ограниченной растворимости и повышенной склонностью к охрупчиванию [70].

Теоретические и экспериментальные исследования показывают перспективность использования аморфных сплавов в мембранных

технологиях при условии тонкой настройки химического состава. Серию мембранных аморфных сплавов составов $Ni_{60}Nb_{20}Zr_{20}$, $(Ni_{0,6}Nb_{0,4})_{100-x}Zr_x$ и $(Ni_{0,6}Nb_{0,3}Ta_{0,1})_{100-x}Zr_x$ ($x = 0, 10, 20, 30$) с нанесенным на поверхность тонким (500 нм) слоем Pd синтезировали Paglieri и др. [71]. Сплавы продемонстрировали превосходные рабочие характеристики [71]. Среди этих сплавов самой высокой проницаемостью обладал состав $(Ni_{0,6}Nb_{0,4})_{70}Zr_{30}$ ($1,4 \times 10^{-8}$ моль·м⁻¹·с⁻¹·Па^{-0,5}) при 450°C. Увеличение содержания Zr повышало проницаемость, но вместе с тем повышалось и охрупчивание; добавление Ta немного увеличило термическую стабильность, но снижало водородопроницаемость [71]. Nayeboossadri с соавторами синтезировали аморфные сплавы $Zr_{56,2}Cu_{43,8}$, $Zr_{30}Cu_{57,7}Y_{12,3}$ и $Zr_{32}Cu_{57,3}Ti_{10,7}$ с водородопроницаемостью сопоставимой для Pd -мембран, однако их плохая термическая стабильность под воздействием водорода, по-видимому, ограничивает их применение в качестве мембран для очистки водорода [73].

Мультикомпонентные сплавы с аморфной структурой также рассматривались в качестве водородопроницаемых мембран. Shimpo с сотрудниками получили мембраны методом одновалкового формования из расплава с нанесенными на обе ее стороны палладия в качестве катализатора диссоциации водорода [74]. Испытания показали, что водородопроницаемость аморфных сплавов $Ni-Nb-Zr-Co$ увеличивалась с ростом температуры и была намного больше, чем у сплава $Pd-Ag$ и почти не уменьшалась при 573 К даже после 100 часов, хотя при 673 К проницаемость значительно уменьшалась со временем [74]. Yamaura с сотрудниками синтезировали мультикомпонентный сплав $Zr_{65}Al_{7,5}Ni_{10}Cu_{12,5}Pd_5$ в трех различных состояниях: переохлажденная жидкость квазикристаллическое состояние с диспергированными частицами и кристаллическое состояние [75]. Самую высокую водородопроницаемость показал образец со структурой переохлажденной жидкости, а самой низкой – с кристаллической структурой. Образец со стеклообразной структурой с диспергированными в ней квазикристаллическими частицами, показал промежуточную проницаемость. Авторы связали снижение проницаемости с тем, что содержание Zr в остаточной стеклообразной фазе уменьшалось после первичного осаждения икосаэдрической фазы (i -фазы).

Количество уже исследованных водородопроницаемых аморфных сплавов для разделения H_2 довольно велико. В то же время, теоретически, существует почти неограниченное число комбинаций по составу и структуре, что подразумевает обширное поле для будущих исследований

новых материалов с тонко настраиваемыми свойствами. Подробный обзор аморфных металлических мембран можно найти в [76].

5. Особенности диффузии водорода в металлических мембранах в различном структурно-фазовом состоянии

Отличительными особенностями диффузии водорода в металлических мембранах от диффузии других атомов внедрения, например, азота, углерода, кислорода и др. являются уникально высокая диффузионная подвижность растворенного H , малая энергия активации и квантовый характер диффузии, проявляющийся в широком температурном интервале вплоть до комнатной температуры. В высокотемпературной области (область рабочих температур) были обнаружены положительные отклонения от закона Аррениуса, которые могут быть вызваны, например, вкладом надбарьерных состояний и многократных перескоков, или благодаря росту концентрации решеточных вакансий, вкладом новых путей диффузии [77].

Механизм диффузии плотных металлических мембран тесно связан не только с реакционной способностью металлов по отношению к H_2 , но и с их кристаллической структурой. Сплавы с ОЦК и ГЦК структурами демонстрируют исключительно высокие значения проницаемости водорода. ГЦК-структуру имеют металлы Ni , Pd , Cu , Pt ; ряд переходных металлов, такие как V , Nb , Ta , Cr , Rb , Fe , Mo , W и др. образуют кристаллическую структуру ОЦК. Механизм перемещения атомов водорода в кристаллической структуре состоит в переходе водорода из одних междоузлий (пор) в соседние. Обе кристаллические структуры имеют октаэдрические и тетраэдрические междоузлия, которые могут быть заняты растворенным одноатомным водородом. В ГЦК структуре октаэдрическое междоузлие (октапора) окружено шестью атомами двух соседних протнупакованных слоев, образующими правильный октаэдр. Октапоры находятся в центре элементарной ячейки и на серединах ее ребер. Радиус октапоры равен $\sim 0,41 R$ (R – радиус атома). Радиус тетраэдрического междоузлия (тетрапоры) равен $\sim 0,22 R$, она окружена четырьмя атомами двух соседних протнупакованных слоев, которые образуют правильный тетраэдр. В решетке ОЦК также имеются окта- и тетрапоры, но октаэдры и тетраэдры уже не являются правильными. Центры октапор расположены в плоскостях наиболее плотной упаковки $\{110\}$ и лежат в центрах граней и ребер элементарной ячейки. Образованный шестью атомами октаэдр сплюснут вдоль одной из осей, поэтому различают октапоры x -, y - и z -типа. Размер октапоры вдоль короткой оси равен $0,15 R$, вдоль длинной – $0,63 R$. Тетраэдрические поры лежат внутри октаэдрических пор, их центры расположены на гранях

элементарной ячейки, размер тетрапор – $0,29 R$ [44]. Структура ОЦК и ГЦК решеток с междоузельными порами изображена на рис. 2.

Расчеты на основе теоретических моделей [43] показали, для большинства ГЦК металлов диффузия водорода происходит по октаэдрическим междоузлиям, в то время как для ОЦК металлов равновесными обычно являются тетраэдрические междоузлия. В то же время, существуют теоретические и экспериментальные исследования, подтверждающие диффузию водорода по обоим тетра- и октапорам как в ОЦК, так и в ГЦК структурах [44, 78]. Методом молекулярной динамики было доказано, что механизм диффузии водорода в монокристаллическом палладии (ГЦК структура) состоит в последовательности переходов атома водорода по октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам [44, 78]. Mclellan и др. теоретически и с помощью метода нейтронной дифракции с применением дейтерия показали, что около трети атомов дейтерия заселяют тетраэдрические пустоты палладия [79]. Система ОЦК $Nb-H$ была исследована в [80] с помощью расчета функции рассеяния нейтронов для водорода, диффундирующего прыжками между междоузлиями решетки. В этой работе был сделан вывод, что выше $150^{\circ}C$ водород диффундирует прыжками между окто- и тетрапорами.

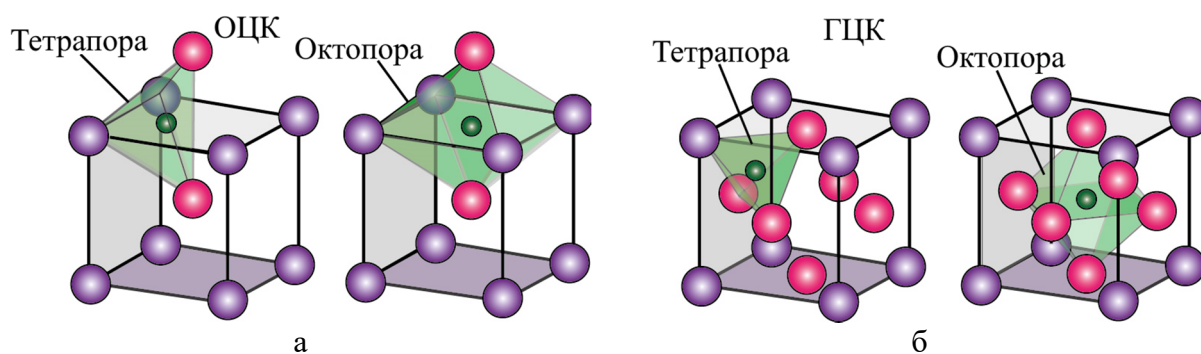


Рис. 2 Схематическое изображение расположения междоузлий в ОЦК (а) и ГЦК (б) структурах: пурпурные шары – атомы металла, находящиеся в вершинах кристаллической решетки, красные шары – атомы металла, находящиеся в центре элементарной ячейки (ОЦК-структура) или в центре граней (ГЦК-структура), зеленые шары – атомы водорода, находящиеся в центре окта- или тетрапор [12].

Растворимость водорода в аморфных и нанокристаллических сплавах, как правило выше, чем в поликристаллических образцах того же состава. Так, растворимость в нанокристаллическом палладии может на два порядка превосходить его растворимость в монокристаллическом палладии [81]. Другой важной особенностью является более сильная зависимость коэффициента диффузии от концентрации водорода в системах с кристаллическим беспорядком. Например, коэффициент диффузии водорода в аморфных сплавах на основе Pd и Ti растет с ростом

концентрации водорода и при определенном его содержании может превосходить соответствующий коэффициент для сплавов с кристаллическим порядком [82]. В нанокристаллическом палладии проницаемость водорода также быстро растет с ростом концентрации водорода [81], тогда как коэффициент диффузии практически не зависит от его концентрации.

Эти особенности качественно объясняют наличие позиций, занятых атомами водорода в неупорядоченных материалах, с различными энергиями. С ростом концентрации сначала идет заполнение водородом позиций с наименьшей энергией, а диффузия протекает по местам с низкой энергией активации. В результате, с ростом концентрации водорода и по мере заполнения глубоких потенциальных ям, происходит увеличение его эффективного коэффициента диффузии.

Характерной особенностью аморфных сплавов является отклонение температурного хода коэффициента диффузии от аррениусовского, что свидетельствует о том, что по своему характеру массоперенос близок к диффузии в несовершенных кристаллах, а места для размещения его атомов в структуре можно называть «квазимеридионами».

В нанокристаллических системах наблюдаются размерные эффекты [83]. Это связано с возрастающей ролью межзеренных дефектов, большим различием структуры границ в наноматериалах по сравнению с обычными материалами, а также с тем, что размер частиц сравним с характеристической длиной какого-либо физического процесса [84].

Аморфные и нанокристаллические мембраны, образованные комбинацией Ni с другими переходными металлами, представляют особый интерес из-за их способности усиливать механизмы диффузии и устойчивости к повреждениям, благодаря наличию избыточных объемов между кластерными и нанокристаллическими конфигурациями, формирующимися непосредственно из расплавленного состояния при закалке. Особо важным аспектом является механизм сочетания открытых аморфных и нанокристаллических ОЦК-структур. При длительной эксплуатации вследствие возникновения плотных кластерных конфигураций среднего упорядочения сокращались диффузионные каналы и снижался поток транспорта водорода через них [85].

6. Заключение

Мы изложили некоторые основные требования и концепции, которые являются ключевыми для создания эффективных металлических водородопроницаемых мембран, пригодных к использованию в качестве источника энергии для водородной экономики. Было проведено краткое обсуждение экспериментальных и теоретических данных, касающихся

проблемы диффузии водорода в кристаллически упорядоченных и неупорядоченных металлах и сплавах.

Мембраны на основе палладия, по сравнению с другими, наиболее разработаны и уже имеют некоторое промышленное применение. Они работают по механизму сорбции-диффузии, но, несмотря на их чрезвычайно высокую селективность к H_2 , они подвержены химическому отравлению CO и соединениями серы. Недостатком Pd -мембран является дороговизна палладия, что серьезно ограничивает их широкое применение в крупномасштабном промышленном производстве. В связи с этим, многие исследования в последние годы были сосредоточены на сплавлении палладия с другими металлами (такими как, Cu , Au , Ag , Ta , Ru , Y , Nb , Mo , а также ряд редкоземельных металлов) для снижения цены и повышения химической стойкости мембран. Необходимо упомянуть, что в настоящее время разрабатываются и другие способы защиты мембран от коррозии: нанесение пористых защитных слоев (цеолит, керамика) на поверхность мембран. Кроме того, ведется разработка сверхтонких экономически эффективных мембран с очень высоким потоком проницаемости водорода.

Металлические мембраны для разделения H_2 , содержащие металлы группы IV (Ti , Zr , Hf) и группы V (V , Nb , Ta) с ОЦК структурой, находятся в центре внимания исследователей, так как они демонстрируют высокую водородопроницаемость, повышенную химическую устойчивость, высокую производительность, а также экономичность по сравнению с Pd -мембранами. Последнее обстоятельство делает их привлекательными для масштабного производства. Однако, охрупчивание в процессе эксплуатации является серьезной технологической проблемой. Для преодоления этой проблемы используется легирование этих сплавов широким спектром элементов: Fe , Mn , Mo , Cu , Ni , Ga , Ge , Sn , Si , W , La и Be . Проектирование составов для тонкой настройки эксплуатационных характеристик можно выполнять с помощью разработанной методики, основанной на измерении кривых зависимости давления от состава построением изотерм $P-C_H-T$. Методика хорошо зарекомендовала себя при создании сплавов на основе Nb , Ta и V .

Мультикомпонентные высокоэнтропийные сплавы обладают превосходными механическими свойствами, которые сохраняются в широком диапазоне температур, хорошей износостойкостью и коррозионной стойкостью, фазовой стабильностью и низкими скоростями деградации. Фазовое состояние ВЭСов отличается от обычных сплавов: помимо основной, как правило, ОЦК фазы, они имеют вторичные фазы. Именно с помощью элементной и фазовой комбинаций добиваются

повышенных эксплуатационных характеристик мембранных ВЭС.

Аморфные сплавы обладают более высокой механической прочностью и устойчивостью к охрупчиванию, хотя пока неизвестно, могут ли они производить более высокие потоки H_2 или демонстрировать более высокую термическую стабильность, чем их кристаллические аналоги.

Технология мембранного разделения призвана сыграть важную роль в очистке H_2 в недалеком будущем. Наряду с другими альтернативными высокоэффективными мембранными технологиями, металлические мембраны обладают высоким потенциалом для промышленного внедрения благодаря своей настраиваемой природе и стабильности при высоких температурах и давлениях.

Работа выполнена по государственному заданию ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН».

Библиографический список:

1. **Bernardo, G.** Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification / G. Bernardo, T. Araújo, T.S. Lopes, J. Sousa, A. Mendes // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – I. 12. – P. 7313-7338. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.162.
2. Palladium membrane technology for hydrogen production, carbon capture and other applications: principles, energy production and other applications; ed. by A. Doukelis, K. Panopoulos, A. Koumanakos, E. Kakaras // Woodhead Publishing Series in Energy. – V. 68. – Amsterdam: Woodhead Publishing, 2014. – 402 p. DOI: 10.1016/C2013-0-16496-3.
3. **Ockwig, N.W.** Membranes for hydrogen Separation / N.W. Ockwig, T.M. Nenoff // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – I. 10. – P. 4078-4110. DOI: 10.1021/cr0501792.
4. **Yukawa H.** 13 - Design of group 5 metal-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement / H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto // Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution; ed. by A. Basile, A. Iulianelli. In: Woodhead Publishing Series in Energy. – V. 63. – Amsterdam: Woodhead Publishing, 2014. – P. 341-367. DOI: 10.1533/9780857097736.3.341.
5. **Stenina, I.** Modern technologies of hydrogen production / I. Stenina, A. Yaroslavlsev // Processes. – 2023. – V. 11. – I. 1. – Art. № 56. – 34 p. DOI: 10.3390/pr11010056.
6. **Cerone, N.** Recent advancements in Pd-based membranes for hydrogen separation / N. Cerone, G.D. Zito, C. Florio, L. Fabbiano, F. Zimbardi // Energies. – 2024. – V. 17. – I. 16. – Art. № 4095. – 15 p. DOI: 10.3390/en17164095.
7. **Li, P.** Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification / P. Li, Z. Wang, Z. Qiao et al. // Journal of Membrane Science. – 2015. – V. 495. – P. 130-168. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.08.010.
8. **Buxbaum, R.E.** Hydrogen transport through tubular membranes of palladium-coated tantalum and niobium / R.E. Buxbaum, A.B. Kinney // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1996. – V. 35. – I. 2. – P. 530-537. DOI: 10.1021/ie950105o.
9. **Wipf, H.** Solubility and diffusion of hydrogen in pure metals and alloys / H. Wipf // Physica Scripta. – 2001. – V. 2001. – № T94. – P. 43-51. DOI: 10.1238/Physica.Topical.094a00043.
10. **Lewis, F.A.** Solubility of hydrogen in metals / F.A. Lewis // Pure and Applied Chemistry. – 1990. – V. 62. – № 11. – P. 2091-2096. DOI: 10.1351/pac199062112091.
11. **Paglieri, S.N.** Innovations in palladium membrane research / S.N. Paglieri, J.D. Way // Separation and Purification Methods. – 2002. – V. 31. – I. 1. – P. 1-169. DOI: 10.1081/SPM-120006115.
12. **Al-Mufachi, N.A.** Hydrogen selective membranes: a review of palladium-based dense metal membranes / Al- N.A. Mufachi, N.V. Rees, R. Steinberger-Wilkens // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 47. – P. 540-551. DOI: 10.1016/j.rser.2015.03.026.
13. **Rahimpour, M.R.** Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review / M.R. Rahimpour, F. Samimi, A. Babapoor, T. Tohidian, S. Mohebi // Chemical

- Engineering and Processing: Process Intensification. – 2017. – V. 121. – P. 24-49. DOI: 10.1016/j.cep.2017.07.021.
14. **Bosko, M.L.** New PdNiAu ternary alloys as potential material for hydrogen separation processes / M.L. Bosko, A.D. Fontana, L. Cornaglia, A.M. Tarditi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47. – I. 22. – P. 11589-11600. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.179.
15. **Бурханов, Г.С.** Сплавы палладия для водородной энергетики / Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина, Н.Р. Рошан // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. 50. – № 4. – С. 36-41.
16. **Ma, Y.H.** Characterization of intermetallic diffusion barrier and alloy formation for Pd/Cu and Pd/Ag porous stainless steel composite membranes / Y.H. Ma, B.C. Akis, M.E. Ayturk et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2004. – V. 43. – I. 12. – P. 2936-2945. DOI: 10.1021/ie034002e.
17. **Yun, S.** Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review / S. Yun, S.T. Oyama // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 375. – I. 1-2. – P. 28-45. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.057.
18. **Peters, T.A.** Hydrogen transport through a selection of thin Pd-alloy membranes: Membrane stability, H₂S inhibition, and flux recovery in hydrogen and simulated WGS mixtures / T.A. Peters, T. Kaleta, M. Stange, R. Bredesen // *Catalysis Today*. – 2012. – V. 193. – I. 1. – P. 8-19. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.12.028.
19. **Gade, S.K.** Palladium–gold membranes in mixed gas streams with hydrogen sulfide: Effect of alloy content and fabrication technique / S.K. Gade, S.J. DeVoss, K.E. Coulter et al. // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 378. – I. 1-2. – P. 35-41. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.11.044.
20. **Acha, E.** Thin PdCu membrane for hydrogen purification from in-situ produced methane reforming complex mixtures containing H₂S / E. Acha, Y.C. van Delft, J.F. Cambra, P.L. Arias // *Chemical Engineering Science*. – 2018. – V. 176. – P. 429-438. DOI: 10.1016/j.ces.2017.11.019.
21. **Fontana, A.D.** Hydrogen permeation and surface properties of PdAu and PdAgAu membranes in the presence of CO, CO₂ and H₂S / A.D. Fontana, N. Sirini, L.M. Cornaglia, A.M. Tarditi // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 563. – P. 351-359. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.06.001.
22. **Howard, B.H.** Hydrogen permeance of palladium–copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures / B.H. Howard, R.P. Killmeyer, K.S. Rothenberger et al. // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 241. – I. 2. – P. 207-218. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.04.031.
23. **Lee, S.M.** Palladium/ruthenium composite membrane for hydrogen separation from the off-gas of solar cell production via chemical vapor deposition / S.M. Lee, N. Xu, S.S. Kim et al. // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 541. – P. 1-8. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.093.
24. **Liu, J.** Hydrogen permeation and stability in ultra-thin PdRu supported membranes / J. Liu, S. Bellini, N.C.A. Nooijer et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45. – I. 12. – P. 7455-7467. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.212.
25. **Omidifar, M.** H₂ permeance and surface characterization of a thin (2 μm) Pd–Ni composite membrane prepared by electroless plating / M. Omidifar, A.A. Babaluo, S. Jamshidi // *Chemical Engineering Science*. – 2024. – V. 283. – Art. № 119370. – 14 p. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119370.
26. **Bosko, M.L.** Advances in hydrogen selective membranes based on palladium ternary alloys / M.L. Bosko, A.D. Fontana, A. Tarditi, L. Cornaglia // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. – 46. – I. 29. – P. 15572-15594. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.082.
27. **Kim, D.-W.** Study on the perm-selectivity of thin Pd–Cu–Ni ternary alloy membrane for hydrogen purification and separation / D.-W. Kim, Y.J. Park, B.-I. Woo, S.-M. Kang, J.-S. Park // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 49. – № 1R. – P. 018003-1-018003-3. DOI: 10.1143/JJAP.49.018003.
28. **Nayebossadri, S.** A novel Pd–Cu–Zr hydrogen separation membrane with a high tolerance to sulphur poisoning / S. Nayebossadri, J.D. Speight, D. Book // *Chemical Communications*. – 2015. – V. 51. – I. 87. – P. 15842-15845. DOI: 10.1039/C5CC04327A.
29. **Conde, J.J.** Pd-Based Membranes for Hydrogen Separation: Review of Alloying Elements and Their Influence on Membrane Properties / J.J. Conde, M. Maroño, J.M. Sánchez-Hervás // *Separation & Purification Reviews*. – 2017. – V. 46. – I. 2. – P. 152-177. DOI: 10.1080/15422119.2016.1212379.
30. **Nooijer, N.** Influence of H₂S on the hydrogen flux of thin-film PdAgAu membranes / N. Nooijer, J.D. Sanchez, J. Melendez et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45. – I. 12. – P. 7303-7312. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.194.
31. **Nayebossadri, S.** Effects of low Ag additions on the hydrogen permeability of Pd–Cu–Ag hydrogen separation membranes / S. Nayebossadri, J. Speight, D. Book // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – V. 451. – P. 216-225. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.10.002.
32. **Escalante, Y.** Thermally stable membranes based on PdNiAu systems with high nickel content for hydrogen separation / Y. Escalante, A.M. Tarditi // *Journal of Membrane Science*. – 2023. – V. 676. – Art. № 121581. – 11 p. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121581.
33. **Chen, Z.** High hydrogen permeability of Pd–Ru–In membranes prepared by electroless co-deposition /

- Z. Chen, Z. Yang, Y. Tong, Z. Yin, S. Li // Separation and Purification Technology. – 2024. – V. 343. – Art. № 127073. – 10 p. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127073.
34. **Doyle, M.L.** Palladium-rare earth alloys. Their order-disorder transformations and behaviour with hydrogen / M.L. Doyle, I.R. Harris // Platinum Metals Review. – 1988. – V. 32. – I. 3. – P. 130-140. DOI: 10.1595/003214088X323130140.
35. **Hughes, D.T.** Hydrogen diffusion membranes based on some palladium-rare earth solid solution Alloys / D.T. Hughes, I.R. Harris // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. – 1979. – V. 117. – I. 117. – P. 185-193. DOI: 10.1524/zpch.1979.117.117.185.
36. **Sakamoto, Y.** Permeability and diffusivity of hydrogen in palladium-rich Pd-Y(Gd)-Ag ternary alloys / Y. Sakamoto, F.L. Chen, M. Furnkawa, M. Noguchi // Journal of Alloys and Compounds. – 1992. – V. 185. – I. 2. – P. 191-205. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90468-O₂.
37. **Kang, S.G.** Identifying Metal Alloys with High Hydrogen Permeability Using High Throughput Theory and Experimental Testing / S.G. Kang, K.E. Coulter, S.K. Gade, J.D. Way, D.S. Sholl // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2011. – V. 2. – I. 24. – P. 3040-3044. DOI: 10.1021/jz201393t₂.
38. **Burkhanov, G.S.** Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures / G.S. Burkhanov, N.B. Gorina, N.B. Kolchugina et al. // Platinum Metals Review. – 2011. – V. 55. – I. 1. – P. 3-12. DOI: 10.1595/147106711X540346.
39. **Al-Shammary, A.F.Y.** Palladium-based diffusion membranes as catalysts in ethylene hydrogenation / Al- A.F.Y. Shammary, I.T. Caga, J.M. Winterbottom, A.Y. Tata, I.R. Harris // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 1991. – V. 52. – I. 4. – P. 571-585. DOI: 10.1002/jctb.280520414.
40. **Kol'chugina, N.B.** Membrane Pd-7.70 Wt % Lu alloy for the preparation and purification of hydrogen / N.B. Kol'chugina, S.V. Gorbunov, N.R. Roshan et al. // Physics of Metals and Metallography. – 2021. – V. 122. – I. 1. – P. 54-59. DOI: 10.1134/S0031918X21010075.
41. **Roses, L.** Techno-economic assessment of membrane reactor technologies for pure hydrogen production for fuel cell vehicle fleets / L. Roses, G. Manzolini, S. Campanari, E.D. Wit, M. Walter // Energy & Fuels. – 2013. – V. 27. – I. 8. – P. 4423-4431. DOI: 10.1021/ef301960e.
42. **Shi, F.** Microscopic structure, hydrogen permeability and hydrogen embrittlement resistance of Nb-Hf-Ni eutectic alloy / F. Shi, X. Wang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – I. 1. – P. 1330-1333. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.007.
43. **Phair, J.W.** Developments and design of novel (non-palladium-based) metal membranes for hydrogen separation / J.W. Phair, R. Donelson // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45. – I. 16. – P. 5657-5674. DOI: 10.1021/ie051333d.
44. **Dolan, M.D.** Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation / M.D. Dolan // Journal of Membrane Science. – 2010. – V. 362. – I. 1-2. – P. 12-28. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.068.
45. **Rothenberger, K.S.** Evaluation of tantalum-based materials for hydrogen separation at elevated temperatures and pressures / K.S. Rothenberger, B.H. Howard, R.P. Killmeyer et al. // Journal of Membrane Science. – 2003. – V. 218. – I. 1-2. – P. 19-37. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00134-0.
46. **Белякова, Р.М.** Мембраны на основе Nb-Ni и V-Ni для получения сверхчистого водорода / Р.М. Белякова, Э.Д. Курбанова, Н.И. Сидоров, В.А. Полухин // Расплавы. – 2022. – № 2. – С. 124-140. DOI: 10.31857/S0235010622020025.
47. **Ishikawa, K.** Hydrogen permeation in anisotropic Nb-TiNi two-phase alloys formed by forging and rolling / K. Ishikawa, S. Tokui, K. Aoki // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – I. 16. – P. 11411-11421. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.127.
48. **Yan, E.** Design and characterizations of novel Nb-ZrCo hydrogen permeation alloys for hydrogen separation applications / E. Yan, H. Huang, R. Min et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – V. – 212. – P. 282-291. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.059.
49. **Huang, F.** Hydrogen transport through the V-Cr-Al alloys: Hydrogen solution, permeation and thermal-stability / F. Huang, X. Li, X. Shan et al. // Separation and Purification Technology. – 2020. – V. 240. – Art. № 116654. – 9 p. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116654.
50. **Zhang, Y.** Hydrogen permeation characteristics of vanadium-aluminium alloys / Y. Zhang, T. Ozaki, M. Komaki, C. Nishimura // Scripta Materialia. – 2002. – V. 47. – I. 9. – P. 601-606. DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00218-X.
50. **Santucci, A.** 4 - Alternatives to palladium in membranes for hydrogen separation: nickel, niobium and vanadium alloys, ceramic supports for metal alloys and porous glass membranes / A. Santucci, S. Tosti, A. Basile // Handbook of Membrane Reactors Fundamental Materials Science, Design and Optimisation; ed. by A. Basile. In: Woodhead Publishing Series in Energy. – V. 1. – Oxford: Woodhead Publishing, 2013. – P. 183-217. DOI: 10.1533/9780857097330.1.183.
52. **Yan, X.F.** Effects of doping with a third element (Pd, Ru, Ta) on the structure and hydrogen permeation

- properties of V–10Mo solid solutions / X.F. Yan, Z. Wang, F. Wang et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45. – I. 7. – P. 4635-4643. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.026.
53. **Alimov, V.N.** Bcc V–Fe alloys for the hydrogen separation membranes: Hydrogen solubility and global character of alloying effect / V.N. Alimov, A.O. Busnyuk, S.R. Kuzenov, E.U. Peredistov, A.I. Livshits // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – V. 644. – Art. №. 120159. – 8 p. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.120159.
54. *Handbook of ternary alloy phase diagrams (10 volume set)*; ed. by P. Villars, Prince, H. Okamoto. – Materials Park, Ohio: ASM International, 1995. – 15000 p.
55. *Binary alloy phase diagrams (3 volume set)*; ed. by T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak. – Materials Park, Ohio: ASM International, 1990. – XXII+3589 pp.
56. **Komiya, K.** Alloying effects on the hydriding properties of niobium metal / K. Komiya, S. Ito, H. Yukawa et al. // *Materials Transactions*. – 2003. – V. 44. – I. 9. – P. 1686-1689. DOI: 10.2320/matertrans.44.1686.
57. **Yukawa, H.** Alloying effects on the phase stability of hydrides formed in vanadium alloys / H. Yukawa, D. Yamashita, S. Ito et al. // *Materials Transactions*. – 2002. – V. 43. – I. 11. – P. 2757-2762. DOI: 10.2320/matertrans.43.2757.
58. **Santos, D.S.** The use of electrochemical hydrogen permeation techniques to detect hydride phase separation in amorphous metallic alloys / D.S. Santos, P.E.V. Miranda // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – V. 232-234. – P. 133-139. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00487-6.
59. **Suzuki, A.** Alloying effects on hydrogen solubility and hydrogen permeability for V-based alloy membranes / A. Suzuki, H. Yukawa, S. Ijiri et al. // *Materials Transactions*. – 2015. – V. 56. – I. 10. – P. 1688-1692. DOI: 10.2320/matertrans.MAW201511.
60. **Matsumoto, Y.** Determination of ductile-to-brittle transition hydrogen concentrations (DBTC) for group 5 hydrogen permeable membranes using in-situ small punch test / Y. Matsumoto, H. Yukawa, T. Nambu // *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*. – 2013. – V. 77. – I. 12. – P. 585-592. DOI: 10.2320/jinstmet.JC201313.
61. **Suzuki, A.** Quantitative evaluations of hydrogen diffusivity in V-X (X = Cr, Al, Pd) alloy membranes based on hydrogen chemical potential / A. Suzuki, H. Yukawa // *Membranes*. – 2021. – V. 11. – I. 1. – Art. № 67. – 20 p. DOI: 10.3390/membranes11010067.
62. **Suzuki, A.** A review for consistent analysis of hydrogen permeability through dense metallic membranes / A. Suzuki, H. Yukawa // *Membranes*. – 2020. – V. 10. – I. 6. – Art. № 120. – 20 p. DOI: 10.3390/membranes10060120.
63. **Suzuki, A.** Analysis of hydrogen mobility in Nb-based alloy membranes in view of new description of hydrogen permeability based on hydrogen chemical potential / A. Suzuki, H. Yukawa, T. Nambu et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645. – Suppl. 1. – P. S107-S111. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.265.
64. **Kashkarov, E.B.** Effect of high and low Nb content in multicomponent Nb–Ni–Ti–Zr–Co alloy on its structure, hardness and hydrogen permeability / E.B. Kashkarov, L.A. Svyatkin, K.S. Gusev et al. // *Intermetallics*. – 2024. – V. 166. – Art. № 108180. – 9 p. DOI: 10.1016/j.intermet.2023.108180.
65. **Cheng, C.-Y.** Physical metallurgy of concentrated solid solutions from low-entropy to high-entropy alloys / C.-Y. Cheng, Y.-C. Yang, Y.-Z. Zhong et al. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2017. – V. 21. – I. 6. – P. 299-311. DOI: 10.1016/j.cossms.2017.09.002.
66. **Kashkarov, E.** Microstructure and hydrogen permeability of Nb–Ni–Ti–Zr–Co high entropy alloys / E. Kashkarov, D. Krotkevich, M. Koptsev et al. // *Membranes*. – 2022. – V. 12. – I. 11. – Art. № 1157. – 9 p. DOI: 10.3390/membranes12111157.
67. **Tang, H.X.** Effect of elements addition on hydrogen permeability and ductility of Nb₄₀Ti₁₈Zr₁₂Ni₃₀ alloy / H.X. Tang, K. Ishikawa, K. Aoki // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 461. – I. 1-2. – P. 263-266. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.06.116.
68. **Yan, E.** Microstructure, hydrogen permeability and ductile-to-brittle transition-hydrogen concentration of (V, Nb)-Ti-Co quaternary alloys / E. Yan, X. Ge, Z. Guo et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – V. 305. – Art. № 127919. – 12 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127919.
69. **Yamaura, S.** Effect of surface coating element on hydrogen permeability of melt-spun Ni₄₀Nb₂₀Ta₅Zr₃₀Co₅ amorphous alloy / S. Yamaura, A. Inoue // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – V. 349. – I. 1-2. – P. 138-144. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.037.
70. **Dolan, M.D.** Thermal stability, glass-forming ability and hydrogen permeability of amorphous Ni₆₄Zr_{36-x}M_x (M=Ti, Nb, Mo, Hf, Ta or W) membranes / M.D. Dolan, S. Hara, N.C. Dave et al. // *Separation and Purification Technology*. – 2009. – V. 65. – I. 3. – P. 298-304. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.10.051.
71. **Paglieri, S.N.** Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni–Nb–Zr and Ni–Nb–Ta–Zr amorphous alloy membranes / S.N. Paglieri, N.K. Pal, M.D. Dolan et al. // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 378. – I. 1-2. – P. 42-50. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.04.049.
72. **Sidorov N.I.** Hydrogen kinetics in membrane alloys based on Fe–Ni, Nb–Ni, and V–Ni / N.I. Sidorov,

- S.K. Estemirova, E.D. Kurbanova, V.A. Polukhin // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – V. 2022. – I. 8. – P. 887-897. DOI: 10.1134/S0036029522080158.
73. **Nayebossadri, S.** Thermal and structural stability of Zr-based amorphous thin films for potential application in hydrogen purification / S. Nayebossadri, C.J. Greenwood, J.D. Speight, D. Book // Separation and Purification Technology. – 2017. – V. 187. – P. 173-183. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.06.052.
74. **Shimpo, Y.** Development of melt-spun Ni–Nb–Zr–Co amorphous alloy for high-performance hydrogen separating membrane / Y. Shimpo, S.-I. Yamaura, M. Nishida et al. // Journal of Membrane Science. – 2006. – V. 286. – I. 1-2. – P. 170-173. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.09.031.
75. **Yamaura, S.-I.** Hydrogen permeation of the $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Pd_5$ alloy in three different microstructures / S.-I. Yamaura, S. Nakata, H. Kimura, A. Inoue // Journal of Membrane Science. – 2007. – V. 291. – I. 1-2. – P. 126-130. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.12.049.
76. **Paolone, A.** 9 - Amorphous metal membranes / A. Paolone, D. Chandra // Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes, Recent Advances in Metallic Membranes; ed. by A. Basile, F. Gallucci. – Amsterdam, Elsevier, 2020. – P. 209-233. DOI: 10.1016/B978-0-12-818332-8.00009-0.
77. **Смирнов, Л.И.** Диффузия и диффузионные явления в водородной подсистеме сплавов металл-водород / Л.И. Смирнов, В.А. Гольцов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2014. – № 1 (141). – С. 111-137.
78. **Прижимов, А.С.** Молекулярно-динамическое моделирование диффузии водорода в бикристалле палладия, содержащем малоугловую границу зерен / А.С. Прижимов, А.В. Болдырева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18. – № 3. – С. 402-407.
79. **McLennan, K.G.** Deuterium occupation of tetrahedral sites in palladium / K.G. McLennan, E.M. Gray, J.F. Dobson // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – P. 014104-1-014104-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.014104.
80. **Gissler, W.** Theory of the quasielastic neutron scattering by hydrogen in bcc metals applying a random flight method / W. Gissler, H. Rother // Physica. – 1970. – V. 50. – I. 3. – P. 380-390. DOI: 10.1016/0031-8914(70)90258-2.
81. **Kirchheim, R.** Hydrogen in amorphous and nanocrystalline / R. Kirchheim, T. Mütschele, W. Kieninger et al. // Materials Science and Engineering. – 1988. – V. 99. – I. 1-2. – P. 457-462. DOI: 10.1016/0025-5416(88)90377-1.
82. **Лариков, Л.Н.** Диффузия в аморфных металлических сплавах I / Л.Н. Лариков // Металлофизика. – 1993. – Т. 15. – № 4. – С. 54-78.
83. **Andrievski, R.A.** Size effects in properties of nanomaterials / R.A. Andrievski, A.M. Glezer // Scripta materialia. – 2001. – V. 44. – I. 8-9. – P. 1621-1624. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00786-2.
84. **Gapontsev, A.V.** Hydrogen diffusion in disordered metals and alloys / A.V. Gapontsev, V.V. Kondrat'ev // Physics-Uspekhi. – 2003. – V. 46. – № 10. – P. 1077-1098. DOI: 10.1070/pu2003v046n10abeh001660.
85. **Polukhin, V.A.** Comparative analysis of the characteristics of amorphous, nanocrystalline, and crystalline membrane alloys / V.A. Polukhin, N.I. Sidorov, E.D. Kurbanova, R.M. Belyakova // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – V. 2022. – I. 8. – P. 797-817. DOI: 10.1134/S0036029522080110.

References:

1. Bernardo G., Araújo T., Lopes T.S., Sousa J., Mendes A. Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, issue 12, pp. 7313-7338. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.162.
2. *Palladium membrane technology for hydrogen production, carbon capture and other applications: principles, energy production and other applications*, ed. by A. Doukelis, K. Panopoulos, A. Koumanakos, E. Kakaras, Woodhead Publishing Series in Energy, vol. 68. Amsterdam, Woodhead Publishing, 2014, 402 p. DOI: 10.1016/C2013-0-16496-3.
3. Ockwig N.W., Nenoff T.M. Membranes for hydrogen separation, *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, issue 10, pp. 4078-4110. DOI: 10.1021/cr0501792.
4. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. 13 - Design of group 5 metal-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement, *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, ed. by A. Basile, A. Iulianelli, Woodhead Publishing Series in Energy, vol. 63. Amsterdam, Woodhead Publishing, 2014, pp. 341-367. DOI: 10.1533/9780857097736.3.341.
5. Stenina I., Yaroslavtsev A. Modern technologies of hydrogen production, *Processes*, 2023, vol. 11, issue 1, art. no. 56, 34 p. DOI: 10.3390/pr11010056.
6. Cerone N., Zito G.D., Florio C., Fabbiano L., Zimbardi F. Recent advancements in Pd-based membranes for hydrogen separation, *Energies*, 2024, vol. 17, issue 16, art. no. 4095, 15 p. DOI: 10.3390/en17164095.

7. Li P., Wang Z., Qiao Z. et al. Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification, *Journal of Membrane Science*, 2015, vol. 495, pp. 130-168. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.08.010.
8. Buxbaum R.E., Kinney A.B. Hydrogen transport through tubular membranes of palladium-coated tantalum and niobium, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, vol. 35, issue 2, pp. 530-537. DOI: 10.1021/ie950105o.
9. Wipf H. Solubility and diffusion of hydrogen in pure metals and alloys, *Physica Scripta*, 2001, vol. 2001. no. T94, pp. 43-51. DOI: 10.1238/Physica.Topical.094a00043.
10. Lewis F.A. Solubility of hydrogen in metals, *Pure and Applied Chemistry*, 1990, vol. 62, no. 11, pp. 2091-2096. DOI: 10.1351/pac199062112091.
11. Paglieri S.N., Way J.D. Innovations in palladium membrane research, *Separation and Purification Methods*, 2002, vol. 31, issue 1, pp. 1-169. DOI: 10.1081/SPM-120006115.
12. Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R. Hydrogen selective membranes: a review of palladium-based dense metal membranes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, vol. 47, pp. 540-551. DOI: 10.1016/j.rser.2015.03.026.
13. Rahimpour M.R., Samimi F., Babapoor A., Tohidian T., Mohebi S. Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: a review, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2017, vol. 121, pp. 24-49. DOI: 10.1016/j.cep.2017.07.021.
14. Bosko M.L., Fontana A.D., Cornaglia L., Tarditi A.M. New PdNiAu ternary alloys as potential material for hydrogen separation processes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, issue 22, pp. 11589-11600. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.179.
15. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kol'chugina N.B., Roshan N.R. Splavy palladiya dlya vodorodnoj energetiki [Palladium alloys for hydrogen energy], *Rossiiskij khimicheskij zhurnal [Russian Chemical Journal]*, 2006, vol. 50. no 4. pp. 36-41. (In Russian).
16. Ma Y.H., Akis B.C., Ayturk M.E. et al. Characterization of intermetallic diffusion barrier and alloy formation for Pd/Cu and Pd/Ag porous stainless steel composite membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, vol. 43, issue 12, pp. 2936-2945. DOI: 10.1021/ie034002e.
17. Yun S., Oyama S.T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review, *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 375, issue 1-2, pp. 28-45. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.057.
18. Peters T.A., Kaleta T., Stange M., Bredesen R. Hydrogen transport through a selection of thin Pd-alloy membranes: Membrane stability, H₂S inhibition, and flux recovery in hydrogen and simulated WGS mixtures, *Catalysis Today*, 2012, vol. 193, issue 1, pp. 8-19. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.12.028.
19. Gade S.K., DeVoss S.J., Coulter K.E. et al. Palladium–gold membranes in mixed gas streams with hydrogen sulfide: Effect of alloy content and fabrication technique, *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 378, issue 1-2, pp. 35-41. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.11.044.
20. Acha E., van Delft Y.C., Cambra J.F., Arias P.L. Thin PdCu membrane for hydrogen purification from in-situ produced methane reforming complex mixtures containing H₂S, *Chemical Engineering Science*, 2018, vol. 176, pp. 429-438. DOI: 10.1016/j.ces.2017.11.019.
21. Fontana A.D., Sirini N., Cornaglia L.M., Tarditi A.M. Hydrogen permeation and surface properties of PdAu and PdAgAu membranes in the presence of CO, CO₂ and H₂S, *Journal of Membrane Science*, 2018, vol. 563, pp. 351-359. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.06.001.
22. Howard B.H., Killmeyer R.P., Rothenberger K.S. et al. Hydrogen permeance of palladium–copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures, *Journal of Membrane Science*, 2004, vol. 241, issue 2, pp. 207-218. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.04.031.
23. Lee S.M., Xu N., Kim S.S. et al. Palladium/ruthenium composite membrane for hydrogen separation from the off-gas of solar cell production via chemical vapor deposition, *Journal of Membrane Science*, 2017, vol. 541, pp. 1-8. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.093.
24. Liu J., Bellini S., de Nooijer N.C.A. et al. Hydrogen permeation and stability in ultra-thin PdRu supported membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, issue 12, pp. 7455-7467. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.212.
25. Omidifar M., Babaluo A.A., Jamshidi S. H₂ permeance and surface characterization of a thin (2 μm) Pd-Ni composite membrane prepared by electroless plating, *Chemical Engineering Science*, 2024, vol. 283, art. no. 119370, 14 p. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119370.
26. Bosko M.L., Fontana A.D., Tarditi A., Cornaglia L. Advances in hydrogen selective membranes based on palladium ternary alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, issue 29, pp. 15572-15594. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.082.
27. Kim D.-W., Park Y.J., Woo B.-I., Kang S.-M., Park J.-S. Study on the perm-selectivity of thin Pd–Cu–Ni ternary alloy membrane for hydrogen purification and separation, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 49, no. 1R, pp. 018003-1-018003-3. DOI: 10.1143/JJAP.49.018003.

28. Nayeibossadri S., Speight J.D., Book D. A novel Pd–Cu–Zr hydrogen separation membrane with a high tolerance to sulphur poisoning, *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, issue 87, pp. 15842-15845. DOI: 10.1039/C5CC04327A.
29. Conde J.J., Maroño M., Sánchez-Hervás J.M. Pd-based membranes for hydrogen separation: review of alloying elements and their influence on membrane properties, *Separation & Purification Reviews*, 2017, vol. 46, issue 2, pp. 152-177. DOI: 10.1080/15422119.2016.1212379.
30. Nooijer N., Sanchez J. D., Melendez J. et al. Influence of H₂S on the hydrogen flux of thin-film PdAgAu membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, issue 12, pp. 7303-7312. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.194.
31. Nayeibossadri S., Speight J., Book D. Effects of low Ag additions on the hydrogen permeability of Pd–Cu–Ag hydrogen separation membranes, *Journal of Membrane Science*, 2014, vol. 451, pp. 216-225. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.10.002.
32. Escalante Y., Tarditi A.M. Thermally stable membranes based on PdNiAu systems with high nickel content for hydrogen separation, *Journal of Membrane Science*, 2023, vol. 676, art. no. 121581, 11 p. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121581.
33. Chen Z., Yang Z., Tong Y., Yin Z., Li S. High hydrogen permeability of Pd–Ru–In membranes prepared by electroless co-deposition, *Separation and Purification Technology*, 2024, vol. 343, art. no. 127073, 10 p. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127073.
34. Doyle M.L., Harris I.R. Palladium-rare earth alloys. Their order-disorder transformations and behaviour with hydrogen, *Platinum Metals Review*, 1988, vol. 32, issue 3, pp. 130-140. DOI: 10.1595/003214088X323130140.
35. Hughes D.T., Harris I.R. Hydrogen diffusion membranes based on some palladium-rare earth solid solution alloys, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 1979, vol. 117, issue 117, pp. 185-193. DOI: 10.1524/zpch.1979.117.117.185.
36. Sakamoto Y., Chen F.L., Furnkawa M., Noguchi M. Permeability and diffusivity of hydrogen in palladium-rich Pd–Y(Gd)–Ag ternary alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 1992, vol. 185, issue 2, pp. 191-205. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90468-O.
37. Kang S.G., Coulter K.E., Gade S.K., Way J.D., Sholl D.S. Identifying metal alloys with high hydrogen permeability using high throughput theory and experimental testing, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, vol. 2, issue 24, pp. 3040-3044. DOI: 10.1021/jz201393t.
38. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B. et al. Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures, *Platinum Metals Review*, 2011, vol. 55, issue 1, pp. 3-12. DOI: 10.1595/147106711X540346.
39. Al-Shammary A.F.Y., Caga I.T., Winterbottom J.M., Tata A.Y., Harris I.R. Palladium-based diffusion membranes as catalysts in ethylene hydrogenation, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1991, vol. 52, issue 4, pp. 571-585. DOI: 10.1002/jctb.280520414.
40. Kol'chugina N.B., Gorbunov S.V., Roshan N.R. et al. Membrane Pd–7.70 Wt % Lu alloy for the preparation and purification of hydrogen, *Physics of Metals and Metallography*, 2021, vol. 122, issue 1, pp. 54-59. DOI: 10.1134/S0031918X21010075.
41. Roses L., Manzolini G., Campanari S., Wit E.D., Walter M. Techno-economic assessment of membrane reactor technologies for pure hydrogen production for fuel cell vehicle fleets, *Energy & Fuels*, 2013, vol. 27, issue 8, pp. 4423-4431, DOI: 10.1021/ef301960e.
42. Shi F., Wang X. Microscopic structure, hydrogen permeability and hydrogen embrittlement resistance of Nb–Hf–Ni eutectic alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, issue 1, pp. 1330-1333. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.007.
43. Phair J.W., Donelson R. Developments and design of novel (non-palladium-based) metal membranes for hydrogen separation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45, issue 16, pp. 5657-5674. DOI: 10.1021/ie051333d.
44. Dolan M.D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation, *Journal of Membrane Science*, 2010, vol. 362, issue 1-2, pp. 12-28. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.068.
45. Rothenberger K.S., Howard B.H., Killmeyer R.P. et al. Evaluation of tantalum-based materials for hydrogen separation at elevated temperatures and pressures, *Journal of Membrane Science*, 2003, vol. 218, issue 1-2, pp. 19-37. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00134-0.
46. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Sidorov N.I., Polukhin V.A. Membrany na osnove Nb–Ni i V–Ni dlya polucheniya sverkhchistogo vodoroda [Membranes based on Nb–Ni and V–Ni for production of super-pure hydrogen], *Rasplavy [Melts]*, 2022, no. 2, pp. 124-140. DOI: 10.31857/S0235010622020025. (In Russian).
47. Ishikawa K., Tokui S., Aoki K. Hydrogen permeation in anisotropic Nb–TiNi two-phase alloys formed by forging and rolling, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, issue 16, pp. 11411-11421. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.127.

48. Yan E., Huang H., Min R. et al. Design and characterizations of novel Nb-ZrCo hydrogen permeation alloys for hydrogen separation applications, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, vol. 212, pp. 282-291. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.059.
49. Huang F., Li X., Shan X. et al. Hydrogen transport through the V-Cr-Al alloys: Hydrogen solution, permeation and thermal-stability, *Separation and Purification Technology*, 2020, vol. 240, art. no. 116654, 9 p. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116654.
50. Zhang Y., Ozaki T., Komaki M., Nishimura C. Hydrogen permeation characteristics of vanadium–aluminium alloys, *Scripta Materialia*, 2002, vol. 47, issue 9, pp. 601-606. DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00218-X.
51. Santucci A., Tosti S., Basile A. 4 - Alternatives to palladium in membranes for hydrogen separation: nickel, niobium and vanadium alloys, ceramic supports for metal alloys and porous glass membranes, *Handbook of Membrane Reactors Fundamental Materials Science, Design and Optimisation*, ed. by A. Basile, Woodhead Publishing Series in Energy, vol. 1. Oxford, Woodhead Publishing, 2013, pp. 183-217. DOI: 10.1533/9780857097330.1.183.
52. Yan X.F., Wang Z., Wang F. et al. Effects of doping with a third element (Pd, Ru, Ta) on the structure and hydrogen permeation properties of V–10Mo solid solutions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, issue 7, pp. 4635-4643. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.026.
53. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Kuzenov S.R., Peredistov E.U., Livshits A.I. Bcc V–Fe alloys for the hydrogen separation membranes: Hydrogen solubility and global character of alloying effect, *Journal of Membrane Science*, 2022, vol. 644, art. no. 120159, 8 p. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.120159.
54. *Handbook of ternary alloy phase diagrams (10 volume set)*, ed. by P. Villars, Prince, H. Okamoto. Materials Park, Ohio, ASM International, 1995, 15000 p.
55. Binary alloy phase diagrams (3 volume set), ed. by T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak. Materials Park, Ohio, ASM International, 1990, XXII+3589 pp.
56. Komiya K., Ito S., Yukawa H. et al. Alloying effects on the hydriding properties of niobium, *Metal Materials Transactions*, 2003, vol. 44, issue 9, pp. 1686-1689. DOI: 10.2320/matertrans.44.1686.
57. Yukawa H., Yamashita D., Ito S. et al. Alloying effects on the phase stability of hydrides formed in vanadium alloys, *Materials Transactions*, 2002, vol. 43, issue 11, pp. 2757-2762 DOI: 10.2320/matertrans.43.2757.
58. Santos D.S., Miranda P.E.V. The use of electrochemical hydrogen permeation techniques to detect hydride phase separation in amorphous metallic alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, vol. 232-234, pp. 133-139. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00487-6.
59. Suzuki A., Yukawa H., Ijiri S. et al. Alloying Effects on Hydrogen Solubility and Hydrogen Permeability for V-Based Alloy Membranes, *Materials Transactions*, 2015, vol. 56, issue 10, pp. 1688-1692. DOI: 10.2320/matertrans.MAW201511.
60. Matsumoto Y., Yukawa H., Nambu T. Determination of ductile-to-brittle transition hydrogen concentrations (DBTC) for group 5 hydrogen permeable membranes using in-situ small punch test, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 2013, vol. 77, issue 12, pp. 585-592, DOI: 10.2320/jinstmet.JC201313.
61. Suzuki A., Yukawa H. Quantitative evaluations of hydrogen diffusivity in V-X (X = Cr, Al, Pd) Alloy membranes based on hydrogen chemical potential, *Membranes*, 2021, vol. 11, issue 11, art. no. 67, 20 p. DOI: 10.3390/membranes11010067.
62. Suzuki A., Yukawa H., A review for consistent analysis of hydrogen permeability through dense metallic membranes, *Membranes*, 2020, vol. 10, issue 6, art. no. 120, 20 p. DOI: 10.3390/membranes10060120.
63. Suzuki A., Yukawa H., Nambu T. et al. Analysis of hydrogen mobility in Nb-based alloy membranes in view of new description of hydrogen permeability based on hydrogen chemical potential, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 645, supplement 1, pp. S107-S111. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.265.
64. Kashkarov E.B., Svyatkin L.A., Gusev K.S. et al. Effect of high and low Nb content in multicomponent Nb–Ni–Ti–Zr–Co alloy on its structure, hardness and hydrogen permeability, *Intermetallics*, 2024, vol. 166, art. no. 108180, 9 p. DOI: 10.1016/j.intermet.2023.108180.
65. Cheng C.-Y., Yang Y.-C., Zhong Y.-Z. et al. Physical metallurgy of concentrated solid solutions from low-entropy to high-entropy alloys, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2017, vol. 21, issue 6, pp. 299-311. DOI: 10.1016/j.cossms.2017.09.002.
66. Kashkarov E., Krotkevich D., Koptsev M. et al. Microstructure and hydrogen permeability of Nb-Ni-Ti-Zr-Co high entropy alloys, *Membranes*, 2022, vol. 12, issue 11, art. no. 1157, 9 p. DOI: 10.3390/membranes12111157.
67. Tang H.X., Ishikawa K., Aoki K., Effect of elements addition on hydrogen permeability and ductility of Nb40Ti18Zr12Ni30 alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 461, issue 1-2, pp. 263-266. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.06.116.

68. Yan E., Ge X., Guo Z. et al. Microstructure, hydrogen permeability and ductile-to-brittle transition-hydrogen concentration of (V, Nb)-Ti-Co quaternary alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 2023, vol. 305, art. no 127919, 12 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127919.
69. Yamaura S., Inoue A., Effect of surface coating element on hydrogen permeability of melt-spun Ni₄₀Nb₂₀Ta₅Zr₃₀Co₅ amorphous alloy, *Journal of Membrane Science*, 2010, vol. 349, issue 1-2, pp. 138-144. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.037.
70. Dolan M.D., Hara S., Dave N.C. et al. Thermal stability, glass-forming ability and hydrogen permeability of amorphous Ni₆₄Zr₃₆-XMX (M=Ti, Nb, Mo, Hf, Ta or W) membranes, *Separation and Purification Technology*, 2009, vol. 65, issue 3, pp. 298-304. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.10.051.
71. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D. et al. Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni-Nb-Zr and Ni-Nb-Ta-Zr amorphous alloy membranes, *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 378, issue 1-2, pp. 42-50. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.04.049.
72. Sidorov N.I., Estemirova S.K., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. Hydrogen kinetics in membrane alloys based on Fe-Ni, Nb-Ni, and V-Ni, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022, vol. 2022, issue 8, pp. 887-897. DOI: 10.1134/S0036029522080158.
73. Nayeibossadri S., Greenwood C.J., Speight J.D., Book D., Thermal and structural stability of Zr-based amorphous thin films for potential application in hydrogen purification, *Separation and Purification Technology*, 2017, vol. 187, pp. 173-183. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.06.052.
74. Shimpō Y., Yamaura S.-I., Nishida M. et al. Development of melt-spun Ni-Nb-Zr-Co amorphous alloy for high-performance hydrogen separating membrane, *Journal of Membrane Science*, 2006, vol. 286, issue 1-2, pp. 170-173. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.09.031.
75. Yamaura S.-I., Nakata S., Kimura H., Inoue A. Hydrogen permeation of the Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{12.5}Pd₅ alloy in three different microstructures, *Journal of Membrane Science*, 2007, vol. 291, issue 1-2, pp. 126-130. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.12.049.
76. Paolone A., Chandra D. 9 - Amorphous metal membranes, *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes, Recent Advances in Metallic Membranes*, ed. by A. Basile, F. Gallucci. Amsterdam, Elsevier, 2020, pp. 209-233. DOI: 10.1016/B978-0-12-818332-8.00009-0.
77. Smirnov L.I., Goltsov V.A. Diffuziya i diffuzionnye yavleniya v vodorodnoj podсистеме сплавов металл-вodorod [Diffusion and diffusive phenomena in hydrogen subsystems of metal-hydrogen alloys], *Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal «Alternativnaya energetika» [International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology]*, 2014, no. 1 (141), pp. 111-137. (In Russian).
78. Prizhimov A.S.I., Boldyreva A.V. Molekulyarno-dinamicheskoe modelirovanie diffuzii vodoroda v bikristalle palladiya, sodershashchem malouglovuyu granitsu zeren [Molecular dynamics simulation of hydrogen diffusion in palladium bicrystal, containing a low angle grain boundary], [Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy, Condensed Matter and Interphases], 2016, vol. 18, no. 3, pp. 402-407. (In Russian).
79. McLennan K. G., Gray E.M., Dobson J. F. Deuterium occupation of tetrahedral sites in palladium, *Physical Review B*, 2008, vol. 78, issue 1, pp. 014104-1-014104-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.014104.
80. Gissler W., Rother H. Theory of the quasielastic neutron scattering by hydrogen in bcc metals applying a random flight method, *Physica*, 1970, vol. 50, issue 3, pp. 380-390. DOI: 10.1016/0031-8914(70)90258-2.
81. Kirchheim R., Mütschele T., Kieninger W. et al. Hydrogen in amorphous and nanocrystalline, *Materials Science and Engineering*, 1988, vol. 99, issue 1-2, pp. 457-462. DOI: 10.1016/0025-5416(88)90377-1.
82. Larikov L.N. Diffuziya v amorfnnykh metallicheskih splavakh I [Diffusion in amorphous metal alloys I], *Metallofizika [Metallophysics]*, 1993, vol. 15, no. 4, pp. 54-78. (In Russian).
83. Andrievski R.A., Glezer A.M. Size effects in properties of nanomaterials, *Scripta Materialia*. 2001, vol. 44, issue 8-9, pp. 1621-1624. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00786-2.
84. Gapontsev A.V., Kondrat'ev V.V. Hydrogen diffusion in disordered metals and alloys, *Physics-Uspekhi*, 2003, vol. 46, no. 10, pp. 1077-1098. DOI: 10.1070/pu2003v046n10abeh001660.
85. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Comparative analysis of the characteristics of amorphous, nanocrystalline, and crystalline membrane alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022, vol. 2022, issue 8, pp. 797-817. DOI: 10.1134/S0036029522080110.

Review

Metal membranes for hydrogen purification: problems, trends and prospects of application

V.A. Polukhin, S.Kh. Estemirova

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.686

Abstract: The problems associated with the global warming due to greenhouse gas emissions from

human activities are driving the search for new technologies to reduce CO_2 emissions from the fossil fuel combustion. Hydrogen is a clean and efficient energy carrier, so the hydrogen energy is considered as one of the strategic directions for the development of the energy security and sustainability. Although hydrogen can be produced by electrolysis of water, most of the hydrogen produced worldwide currently comes from steam reforming of natural gas, which must be purified to ultra-high purity for economic reasons. Traditional methods based on pressure swing absorption-desorption using cryogenic distillation are energy intensive, which motivates the development of new highly selective and energy efficient H_2 purification technologies. Such technologies include rapidly developing membrane technology, which at the moment has not yet reached the level required for its widespread industrial application. In this review article, we analyze the main aspects of current research in the field of hydrogen purification technology using dense metal membranes, with an emphasis on their technological stability due to the selection of their chemical composition (including multicomponent) and optimization of the structural state. We also considered the prospects for further development and use of this technology for economic needs.

Keywords: membrane gas separation, hydrogen purification, BCC structure, FCC structure, high-entropy alloys, amorphous alloys, solubility, hydrogen permeability, diffusion, thermal stability, brittleness.

Полухин Валерий Анатольевич – д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»

Эстемирова Светлана Хусаиновна – к.х.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»

Valery A. Polukhin – Dr. Sc., Chief Researcher. Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS

Svetlana Kh. Estemirova – Ph. D. Senior Researcher. Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.