

УДК 538.9; 544.2; 539.216.2; 539.23

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ МЕМБРАНЫ

© 2024 г. П. Д. Пушанкина¹, А. И. Симонов¹, С. С. Джимак^{1, 2}, И. С. Петриев^{1, 2, *}

¹Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, Россия

²Южный научный центр Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: petriev_illya@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.24

После доработки 21.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Палладийсодержащие мембранные применяют для отделения и очистки водорода. Однако для достаточно тонких мембран, проникающий поток может быть ограничен кинетикой поверхностных процессов. В настоящем исследовании для преодоления ограничения перехода через поверхность разработанные мембранны сплава $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ были модифицированы наноструктурированным поверхностным слоем. Модификация осуществлялась осаждением на поверхность мембранны пентаразветвленных биметаллических наночастиц $Pd-Pt$. Увеличение потока водорода наблюдалось в широком диапазоне температур (25°–400°C). Наивысшие значения плотности проникающего потока были продемонстрированы для мембран с пентаразветвленным модификатором – до 52.43 ммол/с⁻¹ м⁻² при 400°C. Сделано предположение, что сложная морфология наночастиц, а также наличие синергетического эффекта от сочетания Pd и Pt способствует снижению активационных барьеров и усилиению каталитической активности. Разработанные мембранны показали высокую и стабильную селективность во времени, что открывает широкие возможности их применения в реакторах парового риформинга для получения высокочистого водорода.

Ключевые слова: палладийсодержащие мембранны, наноструктурированная поверхность, биметаллические наночастицы, лимитирующие стадии, водородопроницаемость, высокочистый водород

DOI: 10.31857/S2218117224060037, **EDN:** MBPRKH

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие мировой экономики рождает высокий спрос на энергию [1, 2]. Истощение запасов ископаемого топлива требует иного источника энергии, и, в настоящее время, наиболее перспективной альтернативой может стать водородное топливо [3–5]. Водород является возобновляемым источником энергии, который снижает выбросы парниковых газов, шумовое загрязнение и открывает возможности диверсификации современной энергетики, в частности процессов производства [6, 7]. Сегодня массовые исследования в этом направлении сосредоточены на повышении эффективности производства водорода путем термохимических реакций [8, 9]. Наибольший интерес вызывают технологии мембранных выделения водорода, поскольку использование мембран позволяет повысить конверсию реагентов и выход водорода с помощью принципа Ле Шателье и устранить дорогостоящие энергетические потери [10].

Типичной термохимической реакцией получения водорода в мембранных реакторах является паровая конверсия, которая в течение всего процесса не содержит органических конденсатов, блокирующих мембранный реактор, в отличии от газификации угля и биомассы [11]. Наиболее часто в качестве сырья для выделения водорода используется метан [12], однако перспективным возобновляемым сырьем, способным составить ему конкуренцию, является метанол [13, 14]. С учетом температурных режимов работы установок риформинга метана (порядка 600°–800°C) использование метанола имеет неоспоримые преимущества помимо возобновляемого характера, значительное снижение энергозатрат (температура реакции порядка 250°–350°C).

При традиционном производстве водорода необходимым этапом является его очистка. Однако основные современные методы очистки, такие как адсорбция с переменным давлением и системы

криогенной дистилляции потребляют слишком много энергии и обычно являются дополнительным этапом к производству водорода. В таком ключе использование мембранных технологий в реакторах парового реформинга является наиболее перспективным, поскольку включает не только этап выделения водорода из низкомолекулярных углеводородов, но и его очистку в процессе реакции [15]. Это делает данный метод весьма энергоэффективным и снижает эксплуатационные затраты [16, 17].

Мембранные технологии уже нашли применение во многих областях промышленности, среди которых электродиализ, деасфальтизация и разделение газов [18–28]. Мембранные материалы, используемые для водорода, многочисленны, включая неорганические материалы и некоторые органические материалы или смешанные материалы [29–34]. В частности, мембранны на основе палладия обеспечивают описанное выше экономическое преимущество – объединение процесса получения и очистки водорода в едином интенсифицированном процессе [35, 36]. Однако мембранны из чистого палладия имеют ряд ключевых недостатков, среди которых охрупчивание в атмосфере водорода при температуре ниже 300°C, дезактивация при осаждении углеродистых примесей, высокая стоимость коммерчески производимой палладиевой фольги [37]. Решением является легирование палладия другими, в том числе более дешевыми металлами, такими как Ag, Cu, Au, Ni, Ru [38]. Следует отметить, что наиболее перспективными из них являются сплавы палладия с серебром, медью и золотом, поскольку именно эти сочетания обладают наибольшей устойчивостью к отравлению серой и наивысшей проницаемостью по водороду [39].

Последние годы высокий интерес вызывают тройные сплавы с Pd из-за их потенциала для улучшения как проницаемости, так и устойчивости к отравлению серой. Работы, основанные на теории функционала плотности, предоставили рекомендации по составу мембранны на основе тройных сплавов, которые сохраняют благоприятную поверхностную химию бинарных сплавов, но, как прогнозируется, дают более высокие потоки водорода [40, 41]. Одним из наиболее распространенных и высокопроницаемых бинарных сплавов считается Pd-Ag. Однако этот сплав подвержен отравлению серосодержащими газами, что приводит к снижению потока водорода [42]. Добавление Au в сплав Pd-Ag повышает устойчивость к отравлению и коррозионному разрушению соединениями серы. Мембранны из тройного сплава Pd-Au-Ag демонстрируют высокую проницаемость, высокое качество чистоты и хорошую стабильность для разделения водорода [43].

Однако легирование решает далеко не все проблемы неорганических мембранны на основе

палладия. При достаточно низких температурах работы такие мембранны становятся малопроницаемы, что обуславливается переходом из диффузионно ограниченного режима в режим лимитирования поверхностными процессами [44, 45]. Решением представляется создание на поверхности мембранны дополнительного модифицирующего слоя, способного ускорять поверхностные стадии переноса водорода, тем самым интенсифицируя получаемый на выходе поток [46]. Такой слой может состоять из различных наночастиц, нашедших эффективное применение уже во многих других областях [47–53]. Проведенные ранее исследования уже ни раз продемонстрировали перспективность такого решения, в том числе и в водородной энергетике [54, 55]. Наиболее интересным из них является нанесение наночастиц особой неклассической пентаразветвленной формы, напоминающих звезды и обладающих более выгодной катализической структурой [56, 57].

Таким образом, целью настоящей работы было исследование влияния модифицирующего слоя на основе биметаллических Pd-Pt наночастиц с неклассическим габитусом на массстрansпортные водородные процессы в Pd₇₆Ag₁₄Au₁₀ мембранных в условиях широкого диапазона рабочих температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основа мембранны – тонкие фольги сплава Pd₇₆Ag₁₄Au₁₀ были получены путем сплавления компонентов палладия, серебра и золота в электродуговой печи. Соответствующие металлы в виде слитков, погруженные в тигель, многократно переплавлялись в камере под давлением 0.05 МПа при изменяющемся токе инвертора от 20 до 120 А. Полученный слиток сплава Pd₇₆Ag₁₄Au₁₀ был раскатан на вальцах Durston DRM-130 с промежуточными отжигами до толщины фольги 20 мкм.

Модификацию полученных Pd₇₆Ag₁₄Au₁₀ фольг осуществляли путем электролитического осаждения в гальваностатическом режиме на потенциостат-гальваностате Элинс Р-40Х двумя методами.

В ходе первого классического метода синтеза монометаллических палладиевых частиц фольгу Pd₇₆Ag₁₄Au₁₀ предварительно очищали путем промывки в этаноле (96%) и обезжиривания в 6 М растворе NaOH. Далее подготовленную фольгу закрепляли в электролитической ячейке и последовательно поляризовали анодно в 0.1 М HCl и катодно в 0.05 М H₂SO₄ при плотности тока 10–20 мА см⁻². После этого ячейку заполняли рабочим раствором H₂PdCl₄ (2%) для последующей модификации. Синтез проводили в течение 1.5–5 минут при плотности тока 5–6 мА см⁻². После осаждения модифицированную фольгу промывали бидистиллированной водой.

В ходе второго метода синтеза биметаллических пентаразветвленных Pd-Pt наночастиц фольга сплава $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ также предварительно очищалась по методике, описанной в первом методе синтеза. Далее подготовленную фольгу также анодно и катодно поляризовали, после чего ячейку заполняли рабочим раствором, содержащим наряду с H_2PdCl_4 (2%) сурфактант — $C_{16}H_{36}BrN$. В качестве анода использовали палладий-платиновую фольгу. В процессе синтеза на достаточно короткий промежуток времени 30–60 секунд устанавливалась низкая плотность тока до 0.003 mA cm^{-2} . Данная стадия была необходима для инициации процесса зародышеобразования. Далее плотность тока повышали до 0.25 – 0.3 mA cm^{-2} и в течение 2.5–10 мин происходило дорацивание частиц. После осаждения модифицированную фольгу промывали бидистилированной водой.

Исследование морфологии модифицированных $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ фольг осуществляли методом электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7500F.

Газодиффузионные характеристики и селективность разработанных мембранных материалов исследовали на установке по измерению водородопроницаемости, согласно методике, подробно описанной в работе [44]. Исследуемые мембранны герметизировали медными прокладками и монтировали в камеру. Испытания на проникновение проводились последовательно в водороде при различных давлениях до 0.4 МПа и температурах от 25° до 400°C. Скорость проникновения водорода измерялась массовым расходомером. Перед каждым испытанием мембран на проникновение водорода предварительно подтверждалось отсутствие явных дефектов с помощью продувки системы гелием. Селективность мембран определялась путем соотношения потоков H_2/N_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В ходе исследования были получены классические монометаллические палладиевые наночастицы. Микрофотографии синтезированных частиц в составе модификатора представлены на рис. 1. Полученные частицы обладали классической энергетически выгодной шарообразной формой. Средний размер для 70% частиц составил порядка 90–120 нм. Данный классический вид частиц был намеренно синтезирован для дальнейшего изучения влияния морфологии наночастиц в составе модификатора на кинетические характеристики и поведение мембран в водородотранспортных процессах.

В ходе исследования также были получены неклассические биметаллические Pd-Pt наночастицы в составе модификатора, обладающие осью симметрии пятого порядка, недостижимой в объемных монокристаллах. Интерес к подобным наночастицам обусловлен тем, что катализитические реакции могут происходить более избирательно на определенных гранях или с введением вторичного металла, изменяющего реакционную способность. Выбор компонентов является одним из ключевых вопросов, поскольку различия в параметрах решетки компонентов будут определять механизмы роста наночастиц с точки зрения термодинамики [58]. Палладий и платина являются достаточно схожими по многим основным параметрам и характеристикам. Оба металла обладают гранецентрированной кубической решеткой с незначительным несоответствием решеток ($f = 0.8\%$) [59], а также близкими стандартными потенциалами восстановления для обоих металлов. Таким образом, в кристаллической структуре Pd-Pt не наблюдается явных границ зерен и возникает синергетический эффект. Сочетание Pd-Pt обладает комплексным превосходством в перераспределении электронов, увеличении активных центров и стабилизации в отношении электрохимических

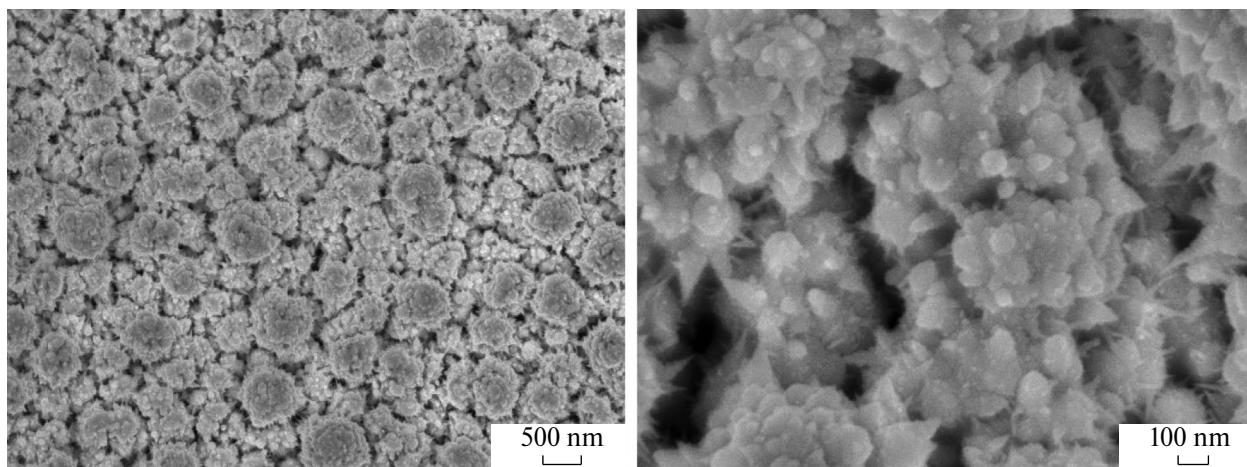


Рис. 1. Микрофотографии классических палладиевых наночастиц при различном увеличении.

реакций [60]. Электронный и/или геометрический эффект между двумя металлами приводит к снижению энергии адсорбции соединений на поверхности катализатора, а также их активационных барьеров, и увеличению каталитической активности [61].

Разработанный метод синтеза пентаразветвленных частиц сочетал в себе несколько основных отличительных особенностей, в сравнении с классической методикой, позволивших достичь подобной морфологии частиц. Во-первых, в процессе осаждения применялось двухэтапное изменение тока. Сначала в течение недлительного интервала времени подавали достаточно маленький ток, способствующий процессу зародышеобразования. Такой этап является особенно важным в процессе синтеза, поскольку именно форма зародыша, лежащая в основе наночастицы, может диктовать самосборку в более крупные архитектуры с новыми свойствами. Далее ток значительно повышали, и он сохранялся до конца синтеза, позволяя осуществлять направленный рост конкретных граней поверхности частиц и задавать им определенную форму. Во-вторых, в качестве инструментов настройки и контроля морфологии использовалось поверхностно-активное вещество и галогенид-ионы. Правильно подобранная концентрация поверхностно-активного вещества не дает частицам скругляться в процессе роста, сохраняя геометрию затравки. Хлорид в составе рабочего раствора способствует окислительному травлению, в то время как бромид отвечает за избирательную пассивацию, стимулируя рост граней с высоким индексом Миллера. Плоскости с высоким индексом проявляют гораздо более высокую реакционную способность, чем плоскости с низким индексом, поскольку они имеют большую плотность недокоординированных атомов, расположенных на ступенях и изгибах, с высокой реакционной способностью, необходимой для высокой каталитической активности.

Микрофотографии поверхности полученных модифицированных фольг представлены на рис. 2. Синтезированные наночастицы характеризуются звездообразной пятиконечной формой с высокоэнергетическими гранями с большим количеством недокоординированных атомов. Средний размер 75% частиц находился в диапазоне 90–120 нм.

Изготовленные образцы мембран сплава $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ без модификатора и модифицированные классическим и пентаразветвленным модификаторами были исследованы в процессах переноса водорода для определения и оценки кинетических и газотранспортных характеристик. Конкретное содержание компонентов сплава мембранны важно для практических промышленных применений из-за сочетания эффективности и прочности. Были исследованы мембранны с разным соотношением компонентов, где мембранны сплава $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ продемонстрировали наилучшие характеристики устойчивости к дилатации, охрупчиванию при термоциклировании и высокую проницаемость по водороду. Целью первой серии экспериментов было определение лимитирующей стадии транспорта водорода в условиях достаточно низких, для процессов диффузионного выделения водорода, температур. Для достижения поставленной цели была исследована зависимость плотности проникающего потока как функции от избыточного давления в диапазоне от 0.05 до 0.4 МПа при температуре 100°C. Выбранная температура является наиболее интересной для анализа влияния модификатора, поскольку, согласно литературным данным [62], именно при низких температурах для мембранны на основе палладия наблюдается смена лимитирующей стадии с поверхностью ограниченного режима на диффузионно ограниченный режим. При более высоких температурах перенос водорода через мембранны на основе палладия, может лимитироваться стадией диффузии, которая описывается законом Сиверта–Фика [63]:

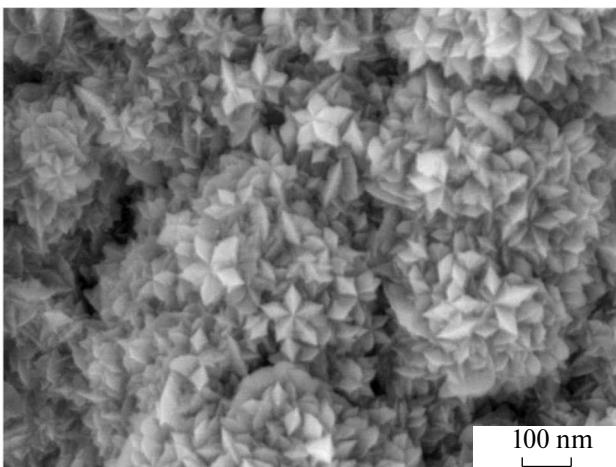
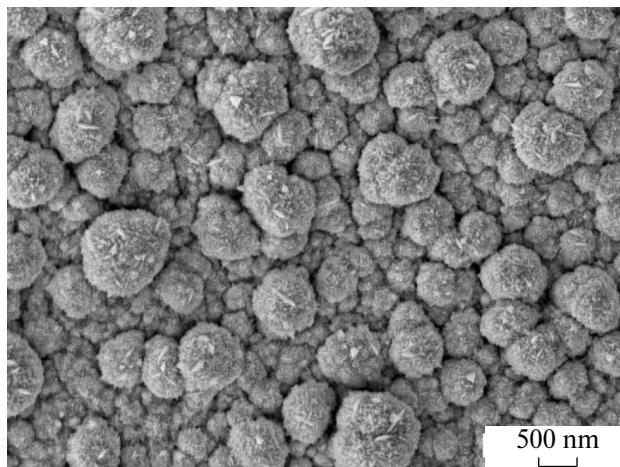


Рис. 2. Микрофотографии пентаразветвленных Pd-Pt наночастиц при различном увеличении.

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

где J – проникающий через мембрану поток водорода, P – водородопроницаемость, δ – толщина мембраны, p_1 и p_2 – парциальное давление водорода в зонах ретентата и пермеата соответственно, n – показатель степени, зависящий от лимитирующей стадии транспорта водорода ($0.5 \leq n \leq 1$). Однако в условиях более низких температур ($t \leq 200^{\circ}\text{C}$), малых толщин мембранны, когда лимитирующей стадией являются поверхностные процессы, транспорт водорода описывается следующим уравнением [64]:

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

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

На рис. 3а представлена зависимость плотности потока водорода от избыточного давления для трех типов разработанных мембран сплава $\text{Pd}_{76}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{10}$. Согласно полученным данным, наивысшими значениями плотности проникающего потока водорода при 0.4 МПа обладала мембрана с пентаразветвленным модификатором – до 14.89 ммоль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$. Полученные значения плотности потока водорода оказались в 2 раза выше, чем для мембран с классическим модификатором – до 7.22 ммоль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$, и в 10 раз выше, чем для мембраны без модификатора. Следует также обратить внимание и на саму форму представленных кривых. Значения плотности проникающего потока для $\text{Pd}_{76}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{10}$ мембраны без модификатора легко аппроксимируются линией первого порядка, что также подтверждает лимитирование транспорта водорода процессами, происходящими на поверхности такой мембраны ($n = 1$). Однако для модифицированных мембран картина меняется и показатель степени n

стремится, но еще не равен значению 0.5. Такое явление позволяет говорить о том, что в лимитировании переноса водорода участвуют сразу две стадии (поверхностные процессы и диффузия), что может быть описано следующим выражением [65]:

$$J = k (p_1^n - p_2^n),$$

где

$$k = \frac{\sigma k}{2} = \frac{P}{\delta}.$$

Следовательно, нанесение на поверхность мембраны наноструктурированного высокоразвитого модификатора способствует снятию поверхностных ограничений в области низких температур и тем самым позволяет интенсифицировать проникающий поток водорода.

Вторая серия экспериментов была нацелена на определение температурного коридора эффективности разработанного модификатора. Для этого диффузионные характеристики всех трех типов разработанных $\text{Pd}_{76}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{10}$ мембран оценивали в зависимости от температуры в диапазоне от 25° до 400°С при давлении 0.4 МПа. На рис. 3б приведены полученные данные температурной зависимости плотности проникающего потока водорода для трех типов разработанных мембран. Согласно представленным результатам, для мембран, модифицированных наночастицами, наблюдался непрерывный рост потока, хотя и с весомой разницей в численных значениях. В то время как для мембраны без модификатора поток перешел к уверенному росту, только преодолев значение 200°С. Максимальная эффективность модификатора наблюдалась в диапазоне температур порядка 25°–300°С. Тем не менее при температурах порядка 400°С значения плотности проникающего потока для модифицированных мембран приближались с выходом

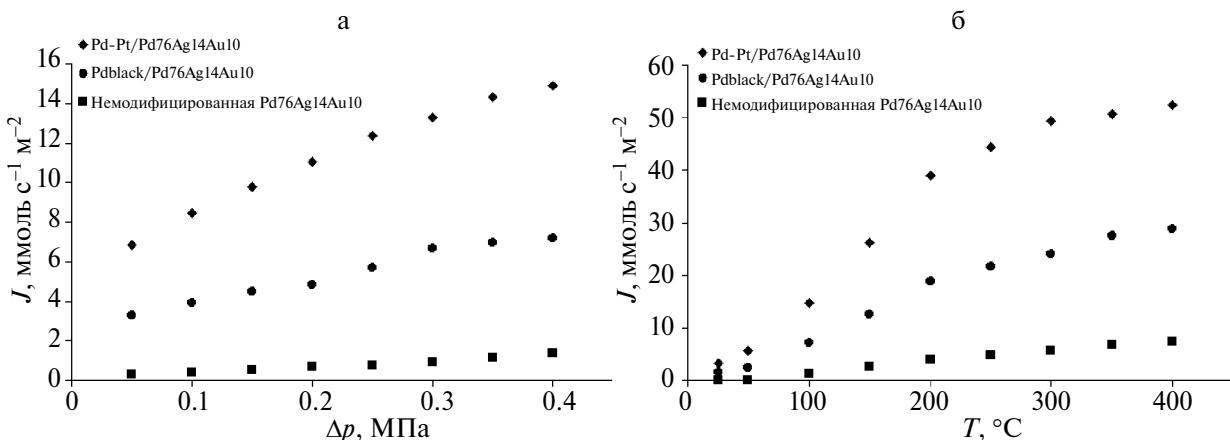


Рис. 3. а) Зависимость плотности потока водорода от избыточного давления при температуре 100°С через разработанные мембранны. б) Температурная зависимость плотности потока водорода при избыточном давлении 0.4 МПа через разработанные мембранны.

на плато к значениям для немодифицированных, но все равно оставались значительно выше. Наивысшие значения плотности проникающего потока водорода при 400°C продемонстрировала мембрана с пентаразветвленным модификатором – до 52.43 ммоль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$. Полученные значения плотности потока водорода оказались в 1.8 раза выше, чем полученные для мембран с классическим модификатором – до 28.79 ммоль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$, и в 7 раз выше, чем для немодифицированной мембраны. Полученные данные полностью подтверждают результаты первой серии экспериментов о возможности ускорения поверхностных процессов в условиях низких температур, а также демонстрируют достаточно широкий “коридор” влияния наноструктурированного модификатора на процессы переноса водорода через мембранны на основе палладия.

В связи с полученными результатами, особый интерес вызвало установление влияния отдельно взятых стадий переноса водорода через поверхность мембранны и соответственно целесообразность модификации обеих сторон мембранны, по сравнению с модификацией только одной из них. Поэтому третья серия экспериментов была поставлена для определения влияния отдельно взятой поверхностной стадии – адсорбции или десорбции. Для этого исследовали мембранны, модифицированные с входной, выходной и обеих сторон, а также мембранны без модификатора. На рис. 4 приведены полученные данные температурной зависимости плотности проникающего потока водорода для разработанных мембранны сплава $\text{Pd}_{76}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{10}$, модифицированных пентаразветвленными наночастицами с входной стороны, выходной стороны, с обеих сторон и без модификатора. На основании полученных результатов были установлены следующие закономерности:

мембрана, модифицированная только с входной стороны, демонстрирует потоки кратно выше, чем мембрана без модификатора, а значительный рост проницаемости наблюдается сразу же начиная от температуры 25°C. Мембрана, модифицированная только с выходной стороны, демонстрирует более стремительный рост потока после значения 150°C. Вместе с тем в температурном диапазоне от 25° до 300°C между мембранны модифицированными с разных сторон наблюдается значительная разница. Полученная картина позволяет говорить о более высокой энергии активации десорбции и соответственно о ее преобладающем влиянии на лимитирование процесса переноса водорода через мембранны при низких температурах, по сравнению с адсорбцией. Для модифицированной с обеих сторон мембранны наблюдается непрерывный стремительный рост вплоть до 400°C. Наивысшие значения плотности проникающего потока водорода продемонстрировала мембрана, модифицированная с обеих сторон пентаразветвленным модификатором – до 52.43 ммоль $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2}$. Полученные значения плотности потока водорода оказались в 1.7 раза выше, чем полученные для мембранны, модифицированной только с выходной стороны, и в 2 раза выше, чем для мембранны, модифицированной только с входной стороны. Относительно полностью немодифицированной мембранны увеличение составило порядка 7 раз. В диапазоне низких температур (25°–200°C) увеличение потока модифицированной с обеих сторон мембранны относительно немодифицированной достигало 10 раз. Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что более эффективным инструментом является модификация мембранны с обеих сторон, которая способствует ускорению обеих поверхностных стадий и интенсификации потока водорода во всем исследуемом низко- и высокотемпературном диапазоне (25°–400°C).

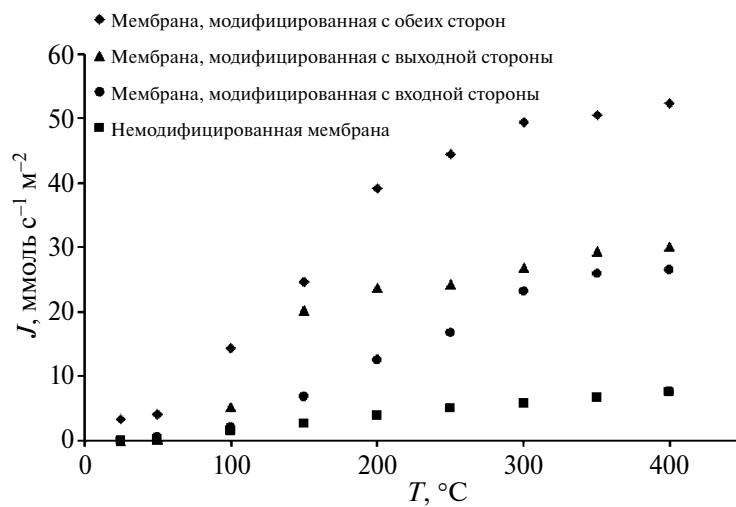


Рис. 4. Температурная зависимость плотности потока водорода при избыточном давлении 0.4 МПа через мембранны, модифицированные пентаразветвленными наночастицами.

Еще одной не менее важной характеристикой водородопроницаемых металлических мембран является их селективность. Селективность образцов мембран сплава $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ была исследована путем испытаний на проникновение водорода и утечку азота при температуре $100^{\circ}C$ и разнице трансмембранных давления от 0.1 до 0.4 МПа. Выбор температуры обусловлен наибольшим эффектом от нанесения модифицирующего покрытия, который был экспериментально зафиксирован во время испытаний разработанных мембран. На рис. 5 представлены данные долговременных исследований на проникновение H_2/N_2 для трех типов разработанных мембран, снятые в течение 300 часов. Проникновение водорода через мембрану на основе палладия подчиняется механизму растворения-диффузии, в то время как проникновение азота через мембрану происходит по механизму транспорта дефектов. Отсюда следует, что увеличение разницы давлений непременно ведет к увеличению потока азота. В течение всего времени испытаний на проникновение в исследуемом интервале давлений (0.1–0.4 МПа) наблюдался небольшой спад селективности, однако в числовом эквиваленте его можно считать не существенным. Согласно полученным результатам, все разработанные мембранные продемонстрировали высокую селективность в течение длительного времени. Наивысшие значения селективности H_2/N_2 при давлении 0.4 МПа продемонстрировала мембрана с пентаразветвленным модификатором – до 3612. Полученные значения селективности оказались выше, чем для мембран с классическим модификатором – до 3457, и в 1.2 раза выше, чем для немодифицированной мембраны. Следует отметить, что поток водорода каждый раз стабилизировался при фиксированном значении давления, при этом утечка азота также не увеличивалась. Это свидетельствует о том, что разработанные мембранные демонстрируют стабильность и устойчивость к перепадам давлений в течение продолжительного

времени, а также отсутствие существенных механических дефектов в виде отверстий и уплотнений.

ВЫВОДЫ

Разработан подход к активации мембран сплава $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ путем нанесения поверхностного модифицирующего слоя на основе пентаразветвленных биметаллических Pd - Pt наночастиц. Исследование выявило, что высокая каталитическая активность материала по отношению к реакциям с участием водорода достигнута благодаря довольно сложной морфологии наночастиц и синергетическому эффекту от вторичного металла в составе активационного слоя. Установлено, что нанесенные каталитические модифицирующие слои способствовали значительному увеличению потока водорода через разработанные мембранные в широком температурном диапазоне (25° – $400^{\circ}C$). В условиях температур порядка 25° – $250^{\circ}C$ наиболее наглядно продемонстрировано ускорение поверхностных процессов, способствующее интенсификации транспорта водорода. Наивысшие значения плотности проникающего потока водорода при $400^{\circ}C$ продемонстрировала мембрана с пентаразветвленным модификатором – до $52.43 \text{ ммоль с}^{-1} \text{ м}^{-2}$. Полученные значения плотности потока водорода оказались в 1.8 раза выше, чем полученные для мембранных с классическим модификатором – до $28.79 \text{ ммоль с}^{-1} \text{ м}^{-2}$, и в 7 раз выше, чем для немодифицированной мембраны. В диапазоне более низких температур (25° – $200^{\circ}C$) увеличение потока модифицированной с обеих сторон мембранные относительно немодифицированной достигало 10 раз. Установлено, что модификация мембранные способна значительно ускорять процессы, происходящие на входной (адсорбция) и выходной (десорбция) поверхностях мембранные, что позволило кратно интенсифицировать проходящий поток водорода во всем исследуемом диапазоне температур (25° – $400^{\circ}C$). Продемонстрирована высокая

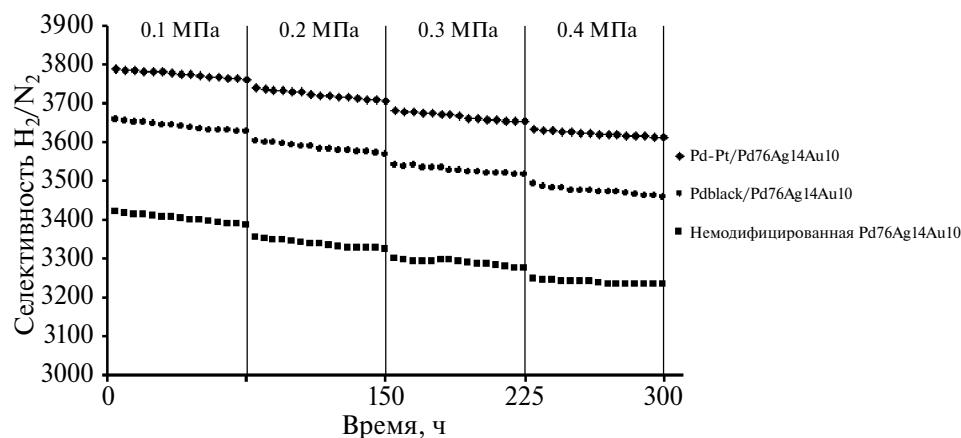


Рис. 5. Зависимость селективности от избыточного давления при температуре $100^{\circ}C$ через разработанные мембранные.

и достаточно стабильная селективность разработанных мембран в течение 300 часов работы, что подтвердило их устойчивость к перепадам давлений и отсутствие существенных механических дефектов. Специфические свойства и эффективная производительность открывают обширные возможности применения разработанных мембранных материалов в реакторах парового риформинга для получения водорода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22–19–20068, <https://rscf.ru/project/22-19-20068/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филиппов С.П., Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627. (англоязычная версия: *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 627.) <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
2. *Kovalskii A.M., Matveev A.T., Popov Z.I., Volkov I.N., Sukhanova E.V., Lytkina A.A., Yaroslavtsev A.B., Konopatsky A.S., Leybo D.V., Bondarev A.V., Shchetinin I.V., Firestein K.L., Shtansky D.V., Golberg D.V.* // J. Chem. Eng. 2020. V. 395. P. 125109. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125109>
3. *Mazloomi K., Gomes C.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. V. 16. № 5. P. 3024. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.028>
4. *Raven P., Wackernagel M.* // Plant Divers. 2020. V. 42. № 4. P. 211. <https://doi.org/10.1016/j.pld.2020.06.002>
5. *Qiao Y., Jiang W., Li Y., Dong X., Yang F.* // Energy. 2024. V. 302. P. 131792. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131792>
6. *Rahimpour M.R., Bayat M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 11. P. 6616. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.095>
7. *Pal N., Agarwal M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 53. P. 27062. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.175>
8. *Миронова Е.Ю., Донцов А.И., Морозова Н.Б., Горбунов С.В., Иевлев В.М., Ярославцев А.Б.* // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 819. (англоязычная версия: *Mironova E.Y., Dontsov A.I., Morozova N.B., Gorbunov S.V., Ievlev V.M., Yaroslavtsev A. B.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 8. P. 781.) <https://doi.org/10.1134/S0020168521080057>
9. *Stenina I., Yaroslavtsev A.* // Processes. 2023. V. 11. № 1. P. 56. <https://doi.org/10.3390/pr11010056>
10. *Gao W., Zhou T., Gao Y., Wang Q.* // Appl. Energy. 2019. V. 254. P. 113700. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113700>
11. *Wang W., Olguin G., Hotza D., Seelro M.A., Fu W., Gao Y., Ji G.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2022. V. 160. P. 112124. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112124>
12. *Guo K., Liu M., Wang B., Lou J., Hao Y., Pei G., Jin H.* // Sci. Bull. 2024. V. 69. № 8. P. 1109. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2024.01.028>
13. *Lytkina A.A., Orehkova N.V., Ermilova M.M., Petriev I.S., Baryshev M.G., Yaroslavtsev A.B.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 26. P. 13310. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.205>
14. *Abbas A.H.M., Cheralathan K.K., Porpatham E., Arumugam S.K.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2024. V. 191. P. 114147. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114147>
15. *Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Дорофеева Т.В., Чижов П.Е., Горбунов С.В.* // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 2. С. 83. <https://doi.org/10.1134/S2517751623020038>
16. *Sun C., Zheng X., Bai B.* // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 208. P. 115141. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.059>
17. *Bernardo G., Araújo T., da Silva Lopes T., Sousa J., Mendes A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 12. P. 7313. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.162>
18. *Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020032>
19. *Юшкин А.А., Балынин А.В., Небесская А.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П.* // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 6. С. 521. <https://doi.org/10.1134/S2517751623060094>
20. *Гаврилова Н.Н., Губин С.А., Мячина М.А., Сапунов В.Н., Скудин В.В.* // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 6. С. 505. <https://doi.org/10.1134/S2517751623060045>
21. *Bushkova O.V., Sanginov E.A., Chernyuk S.D., Kayaumov R.R., Shmygleva L.V., Dobrovolsky Yu.A., Yaroslavtsev A.B.* // Membr. Membr. Technol. 2022. V. 4. № 6. P. 433. <https://doi.org/10.1134/S2517751622070010>
22. *Карпенко Т.В., Ковалев Н.В., Кириллова К.Р., Ачох А.Р., Мельников С.С., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.* // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 135. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020056>

23. Атласкин А.А., Крючков С.С., Степакова А.Н., Мoiseенко И.С., Цивковский Н.С., Смородин К.А., Петухов А.Н., Атласкина М.Е., Воротынцев И.В. // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 6. С. 464. <https://doi.org/10.1134/S2517751623060033>
24. Бутыльский Д.Ю., Мареев С.А., Рыжков И.И., Уртенов М.Х., Апель П.Ю., Никоненко В.В. // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 5. С. 423. <https://doi.org/10.1134/S2517751623050025>
25. Фалина И.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Демина О.А., Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Грицай М.В. // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 5. С. 323. <https://doi.org/10.1134/S2517751622050043>
26. Россоу А., Виноградов И.И., Сергионов Г.В., Горберг Б.Л., Молоканова Л.Г., Нечаев А.Н. // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 200. <https://doi.org/10.1134/S2517751622030039>
27. Ахмедова Д.А. // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 2. С. 96. <https://doi.org/10.1134/S2517751623020026>
28. Ozen H.A., Ozturk B. // Emerg. Mater. Res. 2020. V. 9. № 1. P. 89. <https://doi.org/10.1680/jemmr.18.00090>
29. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // Membr. Membr. Technol. 2024. V. 6. P. 15. <https://doi.org/10.1134/S2517751624010050>
30. Ghalei B., Wakimoto K., Wu C.Y., Isfahani A.P., Yamamoto T., Sakurai K., Higuchi M., Chang B.K., Kitagawa S., Sivaniah E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 52. P. 19034. <https://doi.org/10.1002/anie.201911359>
31. Inoue R., Kanezashi M., Nagasawa H.K. et al. // Separ. Purif. Technol. 2020. V. 242. P. 116742. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116742>
32. Сафонова Е.Ю., Корчагин О.В., Богдановская В.А., Ярославцев А.Б. // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 6. С. 470. <https://doi.org/10.1134/S2517751622060087>
33. Je C.H., Kim H.M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2019. V. 14. № 7. P. 6948. <https://doi.org/10.20964/2019.07.64>
34. Сафонова Е.Ю., Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 47. <https://doi.org/10.1134/S2517751622010073>
35. Liguori S., Iulianelli A., Dalena F., Piemonte V., Huang Y., Basile A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 32. P. 18702. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.113>
36. Миронова Е.Ю., Лыткова А.А., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Жиляева Н.А., Рожан Н.Р., Иевлев В.М., Ярославцев А.Б. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 6. С. 773. (англоязычная версия: Mironova E.Y., Lytkina A.A., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Zhilyaeva N.A., Roshan N.R., Ievlev V.M., Yaroslavtsev A.B. // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 11. P. 1232.) <https://doi.org/10.1134/S0965544120110158>
37. Jokar S.M., Farokhnia A., Tavakolian M., Pejman M., Parvazi P., Javanmardi J., Zare F., Gonçalves M.C., Basile A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 16. P. 6451. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.296>
38. Pushankina P., Andreev G., Petriev I. // Membranes. 2023. V. 13. № 7. P. 649. <https://doi.org/10.3390/membranes13070649>
39. Habib M.A., Harale A., Paglieri S., Alrashed F.S., Al-Sayoud A., Rao M.V., Nemitallah M.A., Hossain S., Hussien M., Ali A., Haque M.A., Abuelyamen A., Shakeel M.R., Mokheimer E.M.A., Ben-Mansour R. // Energy Fuels. 2021. V. 35. № 7. P. 5558. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04352>
40. Zhou Q., Luo S., Zhang M., Liao N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 26. P. 13054. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.044>
41. Zhang Z., Xu P., Yang D., Yang P., Liao N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 68. P. 607. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.292>
42. Peters T.A., Kaleta T., Stange M., Bredesen R. // J. Membr. Sci. 2011. V. 383. № 1–2. P. 124. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.050>
43. Melendez J., de Nooijer N., Coenen K., Fernandez E., Viviente J.L., van Sint Annaland M., Arias P.L., Pacheco Tanaka D.A., Gallucci F. // J. Membr. Sci. 2017. V. 542. P. 329. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.029>
44. Петриев И.С., Пушанкина П.Д., Андреев Г.А. // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 5. С. 412. <https://doi.org/10.1134/S2517751623050074>
45. Петриев И.С., Пушанкина П.Д., Луценко И.С., Барышев М.Г. // Письма в журнал технической физики. 2021. Т. 47. № 16. С. 39. (англоязычная версия: Petriev I.S., Pushankina P.D., Lutsenko I.S., Baryshev M.G. // Technical Physics Letters. 2021. V. 47. № 11. P. 803.) <https://doi.org/10.1134/S1063785021080216>
46. Петриев И.С., Луценко И.С., Пушанкина П.Д., Фролов В.Ю., Глазкова Ю.С., Мальков Т.И., Гладких А.М., Открадч М.А., Сыпало Е.Б., Барышев П.М., Шостак Н.А., Копытов Г.Ф. // Известия ВУЗов. Физика. 2022. Т. 65. № 2(771). С. 106. (англоязычная версия: Petriev I.S., Lutsenko I.S., Pushankina P.D., Frolov V.Yu., Glazkova Yu.S., Malkov T.I., Gladkikh A.M., Otkidach M.A., Sypalo E.B., Baryshev P.M., Shostak N.A., Kopytov G.F. // Russ. Phys. J. 2022. V. 65. № 2. P. 312.) <https://doi.org/10.1007/s11182-022-02637-x>
47. Basov A., Dzhimak S., Sokolov M., Malyshko V., Moiseev A., Butina E., Elkina A., Baryshev M. //

- Nanomaterials. 2022. V. 12. № 7. P. 1164. <https://doi.org/10.3390/nano12071164>
48. Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Хайретдинова Д.Р. // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 2. С. 137. <https://doi.org/10.1134/S2517751623020075>
49. Petriev I., Pushankina P., Glazkova Y., Andreev G., Baryshev M. // Coatings. 2023. V. 13. № 3. P. 621. <https://doi.org/10.3390/coatings13030621>
50. Hai T., Zhou J., Li M., Zain J.M., Wang D., Zheng M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 67. P. 818. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.117>
51. Lachini S.A., Eslami A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 77. P. 1235. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.187>
52. Gajraj V., Devi P., Kumar R., Sundriyal N., Reddy M.V., Mariappan C.R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 47. P. 17868. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.282>
53. Wang C., Ren X., Cao H., Zuo Y., Zhang P.H. // J. Energy Inst. 2024. V. 114. P. 101639. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101639>
54. Petriev I., Pushankina P., Shostak N., Baryshev M. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 1. P. 228. <https://doi.org/10.3390/ijms23010228>
55. Pushankina P., Baryshev M., Petriev I. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 23. P. 4178. <https://doi.org/10.3390/nano12234178>
56. Petriev I.S. Pushankina P.D., Andreev G.A., Yaroslavtsev A.B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 70. P. 404. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.201>
57. Petriev I., Pushankina P., Andreev G., Ivanin S., Dzhimak S. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 24. P. 17403. <https://doi.org/10.3390/ijms242417403>
58. Liu J., Zhang J. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 4. P. 2123. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00443>
59. Peng X., Lu D., Qin Y., Li M., Guo Y., Guo S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 27. P. 30336. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c05868>
60. Li J., Wang C., Zhang Y., Hata S., Zhang K., Ye C., Shiraishi Y., Du Y. // J. Energy Chem. 2023. V. 85. P. 430. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.06.031>
61. Feng J., Wu J., Yan D., Zhang Y. // Chin. J. Chem. Eng. 2024. V. 70. P. 222. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2024.03.014>
62. Ward T.L., Dao T. // J. Membr. Sci. 1999. V. 153. № 2. P. 211. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00256-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00256-7)
63. Basile A., Julianelli A., Tong J. Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production. Sawston, UK: Woodhead Publishing, 2015. 696 p.
64. Serra E., Perujo A. // J. Nucl. Mater. 1995. V. 223. № 2. P. 157. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00438-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00438-2)
65. Ю.К. Байчек, Ю.А. Соколинский, М.Б. Айзенбуб // Журнал физической химии. 1976. № 6. С. 1543.

Hydrogen Permeability through Surface-Modified $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ Membranes

P. D. Pushankina¹, A. I. Simonov¹, S. S. Dzhimak^{1, 2}, I. S. Petriev^{1, 2, *}

¹Kuban State University, 350040, Krasnodar, Russia

²Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 344006, Rostov-on-Don, Russia

*e-mail: petriev_illya@mail.ru

Palladium-containing membranes are used for hydrogen separation and purification. However, for sufficiently thin membranes, the permeation flux can be limited by the kinetics of surface processes. In the present study, in order to overcome the limitation of the transition through the surface, the developed $Pd_{76}Ag_{14}Au_{10}$ alloy membranes were modified with a nanostructured surface layer. The modification was carried out by deposition of penta-branched bimetallic Pd-Pt nanoparticles on the membrane surface. An increase in the hydrogen flux was observed in a wide temperature range (25–400°C). The highest values of the permeation flux density were demonstrated for membranes with a penta-branched modifier – up to 52.43 mmol s⁻¹ m⁻² at 400°C. It is assumed that the complex morphology of the nanoparticles, as well as the presence of a synergistic effect from the combination of Pd and Pt, contribute to a decrease in activation barriers and an increase in catalytic activity. The developed membranes demonstrated high and stable selectivity over time, which opens up wide possibilities for their use in steam reforming reactors for producing high-purity hydrogen.

Keywords: palladium-containing membranes, nanostructured surface, bimetallic nanoparticles, rate-limiting stages, hydrogen permeability, high-purity hydrogen