

Композитные мембраны на основе металлов 5-ой группы для получения водорода из органического топлива для топливных элементов

1. Описание продукта, сравнение с конкурирующими решениями

1.1. Зачем нужны эффективные мембраны для выделения водорода по приемлемой цене.

Химическая энергия органических топлив (природного газа, дизельного топлива, метанола, биотоплива) может быть *напрямую* преобразована в электричество с помощью топливных элементов. Поскольку электроэнергия генерируется в этом случае, минуя тепловой цикл, здесь нет ограничений КПД по теореме Карно и КПД превращения химической энергии в электрическую может далеко превосходить КПД, достижимый с помощью традиционных электрогенераторов. Электрохимические генераторы на топливных элементах не имеют движущихся частей, бесшумны, экологичны. В силу этих преимуществ они имеют *огромный потенциальный рынок*: от источников питания для портативных компьютеров и средств связи до судовых двигателей и генерирующих станций. Соответственно, в это направление вкладываются огромные средства как правительствами развитых стран, так и крупнейшими мировыми компаниями [1].

Наибольшее развитие получили топливные элементы на основе твёрдополимерных электролитов (в англоязычной литературе это proton exchange membrane fuel cell – PEMFC) [2]. Топливом, которое непосредственно потребляет PEMFC является водород, который должен иметь чистоту не ниже 99.99%, для того чтобы примеси не отравляли платиновый катализатор. Соответственно, электроэнергия производится из органического сырья по следующей схеме (рис. 1). Органическое топливо превращается в газовую смесь в химическом реакторе (риформере). Обычно это делается с помощью реакции паровой конверсии: органическое топливо смешивается с парами воды (рис. 1) и в риформере образуется газовая смесь, содержащая кроме H₂ ещё CO₂, CO, H₂O, C_nH_m (а также, как правило, некоторое количество H₂S). Далее из этой смеси должен быть извлечён водород чистотой 99.99%, из которого с помощью топливных элементов (PEMFC) генерируется электричество. На крупных установках водород требуемой чистоты выделяется с помощью короткоциклового абсорбции. Но уже для энергоустановок масштаба нескольких МВт (например, в случае электрогенераторов для судовых двигателей) этот способ оказывается слишком сложным технологически и требуемое оборудование оказывается слишком громоздким.

Много проще и эффективнее выделять водород с помощью селективных мембран. Обычно для выделения водорода необходимой чистоты применяются мембраны из сплавов Pd. Но *цена такой мембранной системы чрезвычайно высока*. Например, мембранная система, требуемая для получения электрической мощности 60 кВт (типичная мощность автомобильного двигателя), стоит \$170 000 (компания Power and Energy, USA). Это, разумеется, неприемлемо для большинства приложений и существенно тормозит развитие данного направления энергетики, в том числе и прямо сейчас в России



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

(например, это относится к выполнению заказов для судостроения, газовой отрасли, ОПК).

1.2. Суть инновации

Вопреки принятому мнению об уникальной способности Pd пропускать водород, оказалось, что транспорт водорода сквозь решётку металлов 5-ой группы происходит на порядки быстрее [3, 4]. Это обусловлено тем, что по сравнению с Pd в ОЦК решётках металлов 5-ой группы атомы H обладают значительно более высокой подвижностью и в этих металлах существенно выше растворимость водорода. Однако, поверхность этих химически активных металлов покрыта неметаллическими плёнками (в основном оксидами), блокирующими как диссоциативную абсорбцию молекул H₂ в решётку металла, так и ассоциативную (в виде молекул H₂) десорбцию атомов H, продиффундировавших сквозь металлическую решётку [5]. В результате, мембраны из V, Nb, Ta практически непроницаемы для водорода [5, 6].

Для того, чтобы использовать рекордную скорость транскристаллического переноса водорода, характерную для металлов 5-ой группы, надо покрыть входную и выходную поверхности мембран из этих металлов (или их сплавов) тонким слоем Pd, который (1) обеспечит катализ диссоциативно-ассоциативных процессов при абсорбции-десорбции молекул H₂, (2) защитит мембрану от коррозии при рабочих температурах (300-600 °С) в химически активных газовых смесях, но (3) при этом не снизит заметно пропускание водорода, которое способны обеспечить металлы 5-ой группы и их сплавы (это условие выполняется, если палладиевое покрытие имеет толщину масштаба 1 мкм или меньше).

Для экспериментальной проверки Соискателем были изготовлены лабораторные образцы плоских мембран из V и Nb покрытых с обеих сторон палладием, осаждённым плазменным методом (рис. 2). Представленные на рис. 2 результаты демонстрируют, что эти мембраны пропускают водород более чем на порядок быстрее, чем мембраны той же толщины из Pd при такой же 100%-ой селективности [7 – 10]. При этом расход палладия в случае композитных мембран Pd-V-Pd и Pd-Nb-Pd на два порядка ниже, чем в случае чисто палладиевой мембраны

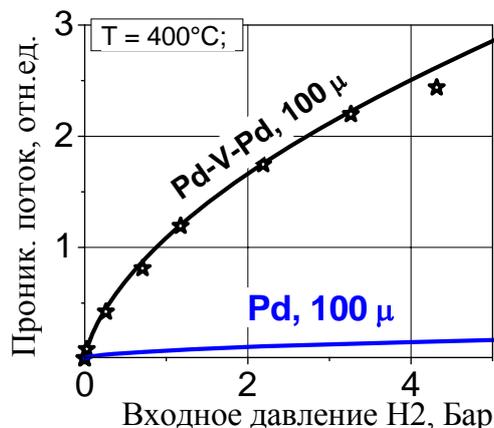


Рис. 2. Лабораторный образец композитной мембраны Pd-V-Pd и проникающий сквозь неё поток H₂ в сравнении с потоком сквозь мембрану из Pd той же толщины [9].

1.3. Создаваемый продукт/технология.

В результате выполнения проекта планируется создать следующие ПРОДУКТЫ и ТЕХНОЛОГИИ.

(1) *Композитные материалы* на основе металлов 5-ой группы (например Pd-V-Pd) и их сплавов с другими металлами (например, из сплава V-n%Ni: Pd-(V-n%Ni)-Pd), обладающие способностью селективно пропускать водород со скоростью существенно более высокой (по крайней мере, в разы), чем пропускают водород сплавы палладия.

(2) *Селективные мембраны* из указанных в п. (1) композитных материалов. Их удельная производительность будет существенно выше (по крайней мере, в разы), а содержание драгметаллов на два порядка ниже, чем в случае мембран из сплавов Pd той же толщины. Соответственно, мембрана, необходимая для производства заданного количества чистого водорода (или, что то же, для генерации заданной электрической мощности), станет при её промышленном производстве *радикально дешевле*. При этом такие композитные мембраны будут обладать 100%-ной селективностью по отношению к водороду и любым другим газам (как и существующие мембраны из сплавов палладия) и смогут работать при перепаде давления 15-20 Бар (на которое обычно рассчитываются и мембраны из сплавов Pd). Мембрана будет представлять собой законченное изделие (предположительно, трубчатой формы), имеющее переход из нержавеющей стали, позволяющий осуществлять рутинный монтаж мембран в те или иные конструкции (например, смонтировать мембранную сборку в сконструированном для этого корпусе).

(3) *Линейка мембранных модулей*. Каждый модуль в этом ряду будет представлять собой сборку из мембран, указанных в п. (2)), и в зависимости от числа таких мембран будет иметь ту или иную производительность. Мембранный модуль будет законченным изделием, которое потребитель сможет стандартным образом встраивать в энергоустановку (или любую систему, где требуется выделять чистый водород из газовой смеси), а также элементарно мультиплицировать для обеспечения требуемой производительности/мощности. Конкретный ряд номиналов модулей будет выбран в соответствии с потребностями рынка. Например, мембранные модули, производительность которых соответствует 10 Вт, 50 Вт, 1 кВт и 10 кВт электрической мощности, могли бы закрыть потребности рынка электрохимических генераторов на основе PEMFC от портативных средств информатики и связи до судовой энергетики и генерирующих станций.

В результате проекта предполагается разработать ТЕХНОЛОГИЮ создания (А) композитного материала, указанного в п. 1, (Б) селективных мембран из этого материала (п.2) и (В) мембранных сборок (п.3).

1.4. Какие задачи должны быть решены для создания указанных продуктов и технологий.

1.4.A. Освоение и развитие технологии покрытия металлов 5-ой группы и их сплавов палладием.

Технология должна

- (1) обеспечивать минимальный расход драгметалла,
- (2) давать возможность покрывать, в том числе, труднодоступные поверхности, например, внутренние стенки трубок (мембраны в форме трубок - наиболее пригодны для создания практической конструкции),
- (3) быть по возможности простой и дешёвой.

В качестве такой технологии покрытия металлов 5-ой группы палладием мы видим химическое осаждение [11]. В настоящий момент технология химического осаждения Pd на V и Nb освоена Соискателем, и этим методом изготовлены плоские мембраны Pd-V-Pd и Pd-Nb-Pd (рис. 3). Показано, что мембрана с химическим покрытием не уступает мембране с плазменным

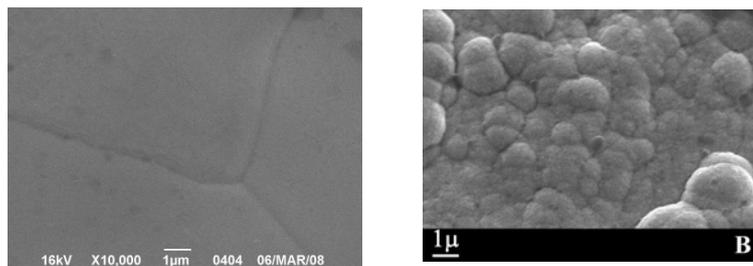


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение палладиевого покрытия, осаждённого на ванадий плазменным методом (слева) и химически (справа).

покрытием в отношении пропускания водорода, а также в отношении защитных свойств и склонности к интердиффузии [8, 19]. В рамках проекта освоение технологии химического осаждения палладия на металлы 5-ой группы и их сплавы будет продолжено, в частности, будет развита технология покрытия *трубок* из V и его сплавов (в том числе их внутренних поверхностей). Эту технологию планируется развить в масштабах, позволяющих создавать мембраны и их сборки требуемой производительности.

1.4.B. Создание материала для мембран *из сплавов* металлов 5-ой группы

Возможность создания мембран *из сплавов* металлов 5-ой группы с другими металлами позволяет оптимизировать свойства материала мембраны. Это особенно важно в отношении растворимости водорода, которую желательно оптимизировать таким образом, чтобы оптимальная концентрация H в материале мембраны достигалась при рабочей температуре и требуемом рабочем давлении (например, для многих приложений желательно существенно снизить растворимость водорода относительно его растворимости в чистых V, Nb и Ta). Желательно также, чтобы замена чистого металла сплавом привела к возможному снижению критической температуры образования гидридной фазы (это смягчает проблемы возникновения хрупкости при аварийном снижении температуры, а также облегчает требования к регламенту включения-выключения мембранной системы).

Проблема заключается в том, что сплавы, как правило, существенно менее пластичны, чем чистые металлы и из них проблематично (или даже практически невозможно) сделать достаточно тонкую мембрану (например, ~100 мкм) плоской и, особенно, трубчатой формы.

Для решения этой проблемы соискателем развивается инновационная технология, позволяющая создавать тонкостенные детали из сплавов на основе ванадия. С помощью этой технологии соискателем были изготовлены мембраны трубчатой формы из сплава с различным содержанием никеля. Планируется дальнейшее развитие этой технологии в рамках проекта.

1.4.C. Соединение композитных мембран с конструкционными материалами.

Проблема заключается в том, что при типичных рабочих температурах (300–500 °С) металлы 5-ой группы растворяют значительные количества водорода [6] и, соответственно, происходит их расширение (дилатация). Это вызывает появление напряжений в местах соединений металлов 5-ой группы (и их сплавов) с конструкционными материалами (например, с аустенитной нержавеющей сталью) и может приводить к *нарушению герметичности* таких соединений (например, сварных или паяных), особенно при циклировании давления водорода.

Планируется, что эта проблема будет решена с помощью применения разрабатываемой Соискателем инновационной технологии, а именно с помощью применения *материалов из сплавов переменного состава*, которые обеспечат плавный переход между материалами с высокой и низкой растворимостью водорода.

Получен патент № 2477680 на изобретение «Способ соединения изделий из металлов и/или сплавов металлов с разной растворимостью водорода».

1.4.D. Срок службы, термостабильность

Соискателем найдено, что основной причиной ограничения срока службы композитной мембраны является интердиффузия между палладиевым покрытием и основным материалом мембраны (например, V). Следствием интердиффузионного

перемешивания является образование малопроницаемого сплава на границе раздела Pd-V и, в результате, снижение проницаемости [8]. Из-за интердиффузии рабочую температуру композитных мембран на основе *чистых* V и Nb нежелательно поднимать выше 400 °С [8]. С другой стороны, её нельзя сделать и существенно ниже, так как из-за высокой экзотермической растворимости водорода [6] его концентрация превышает предел, допустимый с точки зрения механических свойств мембраны. Таким образом, если не предпринимать специальных мер, композитные мембраны на основе *чистых* металлов 5-ой группы могут работать в весьма узком интервале температур (около 400 °С). Заметим, что именно при температуре близкой к 400 °С работают и коммерческие мембраны из сплавов Pd-Ag.

Однако для ряда приложений желательно расширить интервал рабочих температур. Например, в очень важном случае, когда конверсия органического топлива происходит в мембранном реакторе, мембранная система уже не является отдельным узлом с независимо варьируемой температурой: она инкорпорирована в реактор (риформер) и её температура определяется оптимальной температурой собственно химического процесса, протекающего в мембранном реакторе. Например, в случае паровой конверсии метанола эта оптимальная температура составляет около 300 °С, а в случае конверсии природного газа (метана) – 550-600 °С [12].

С целью расширения возможностей применения разрабатываемых композитных мембран, а также для удлинения срока их службы мы планируем существенно расширить диапазон рабочих температур.

Возможность *снижения* рабочей температуры (например, до 250-300 °С) будет достигнута путём применения мембран на основе *сплавов* металлов 5-ой группы (см. п. 1.4.В). Растворимость водорода в сплавах V, Nb, Ta с другими металлами – ниже, чем в чистых V, Nb, Ta, и благодаря этому мембраны из сплавов могут работать при существенно более низкой температуре. Заметим, что специфической особенностью металлов 5-ой группы и их сплавов является либо очень слабая (сплавы), либо даже обратная (чистые металлы) зависимость скорости пропускания водорода от температуры. Поэтому, снижение температуры не приводит здесь к снижению производительности (в отличие от случая мембран из Pd и его сплавов). Напротив, скорость интердиффузии резко (экспоненциально) падает при снижении температуры и, соответственно, снижение рабочей температуры приводит к радикальному подавлению этого основного фактора деградации и тем самым удлиняет срок службы композитных мембран.

Возможности *повышения рабочей температуры* (цель: 550 °С – 600 °С) планируется достичь путём подавления интердиффузии с помощью дополнительного барьерного слоя между Pd и основным материалом мембраны (например, V). Нетривиальность задачи заключается в том, что этот барьер, подавляя интердиффузию, не должен мешать транспорту водорода. Указание на то, как сделать такой барьер, получены Соискателем в результате совместных с французскими коллегами исследований в Ecole Polytechnique [14, 15]. Планируется патентование состава барьерного слоя и технологии его создания. Заметим, что подавление интердиффузии с помощью барьерного слоя не только расширяет интервал рабочих температур, но и радикально удлиняет срок службы мембраны.

1.5. Почему именно команда Соискателя способна решить стоящие задачи (п. 1.4) и создать указанный продукт (п. 1.3)

Ответ на данный вопрос частично дан в п. 1.4: именно команда Соискателя имеет по перечисленным задачам собственные уникальные решения, основанные на специфическом опыте её предыдущей работы в данном направлении, подтверждённые конкретными экспериментальными результатами, частично опубликованными в

специальных международных журналах, частично запатентованные или находящиеся в процессе патентования или подготовки к патентованию.

К этому следует добавить краткую информацию о том, в чём конкретно заключаются уникальный опыт команды проекта, которая состоит из профессиональных учёных в области физики и химии, а также студентов и аспирантов.

Участниками проекта являются:

А.И. Лившиц, д.ф.-м.н., профессор каф. физики СПбГУТ, директор научно-образовательного центра «Новые Энергетические Технологии для Информатики и Телекоммуникаций» (НОЦ НЭТИТ), руководитель проекта; М.Е. Ноткин, к.ф.-м.н., вед. науч. сотр. НОЦ НЭТИТ СПбГУТ, В.Н. Алимов, к.ф.-м.н., доцент СПбГУТ, А.О. Буснюк, к.ф.-м.н., науч. сотр. НОЦ НЭТИТ СПбГУТ, Ю.Е. Горбачёв, д.ф.-м.н., профессор, руководитель отдела исследований ООО Геолинк Технолоджис, Y. Hatano, Professor, Hydrogen Isotope Research Center (Japan), R. Bredeson, PhD, Research Director, SINTEF (Norway), студенты и аспиранты СПбГУТ.

Участники проекта из СПбГУТ (А.И. Лившиц, М.Е. Ноткин, А.О. Буснюк и В.Н. Алимов) являются физиками, специализирующимися в области физико-химии поверхности и мембранно-водородных технологий. Ими было обнаружено явление «сверхпроницаемости металлов по энергетическим водородным частицам» [4, 14-18], которое заключается в том, что металлические мембраны обычной толщины (например, масштаба десятых долей мм) при некотором специфическом состоянии их поверхности способны пропускать *надтепловые* водородные частицы (с кинетической, внутренней или химической энергией масштаба 1эВ или более) почти также, как *отверстие в тонкой стенке той же площади*. Это явление было затем систематически исследовано участниками данного проекта в ряде зарубежных лабораторий и международных проектов¹ с целью его применений в термоядерном синтезе для отделения дейтерий-тритиевой смеси от гелия [14, 15, 18, 19]. При этом участниками проекта было найдено, что именно металлы 5-ой группы наиболее подходят в качестве материала сверхпроницаемых мембран [4, 14-19] и, соответственно, в ходе этих работ был детально исследован перенос водорода *мембранами из Nb и V* при взаимодействии с ними водородных частиц различных энергий, включая и тепловые молекулы H₂ [4, 6, 14, 15, 19]. Непосредственно участниками проекта или под их руководством было созданы образцы мембран из V и Nb и уникальное оборудование для их исследования (рис. 4, 5) [6, 20]. Отметим, что существенный личный вклад в эти работы внёс один из иностранных участников проекта - проф. Ю. Хатано (Япония) [5, 8, 9], известный учёный, активно работающий в области физической химии и водородных технологий.

Важным достижением участников проекта в отношении целей данной работы является то, что им удалось углубить понимание кинетики пограничных процессов в системах H₂-V, Nb, Ta [6, 14-18]. Заметим, что именно пограничные процессы играют определяющую роль для пропускания водорода металлами 5-ой группы.

¹ Исследования проводились в рамках нескольких проектов ЕВРАТОМа в Ecole Polytechnique, Франция, в рамках Японских национальных программ в Токийском и Нагойском Университетах, в Hydrogen Isotope Research Center (Toiyama University), в National Institute for Fusion Science (Gifu) и в Japan Atomic Energy Research Institute, а также в рамках двух проектов Международного Научно-Технического Центра совместно с рядом американских (LANL and Argon), европейских (Ecole Polytechnique and FZK Karlsruhe) и японских (Hydrogen Isotope Research Center and National Institute for Fusion Science) лабораторий.

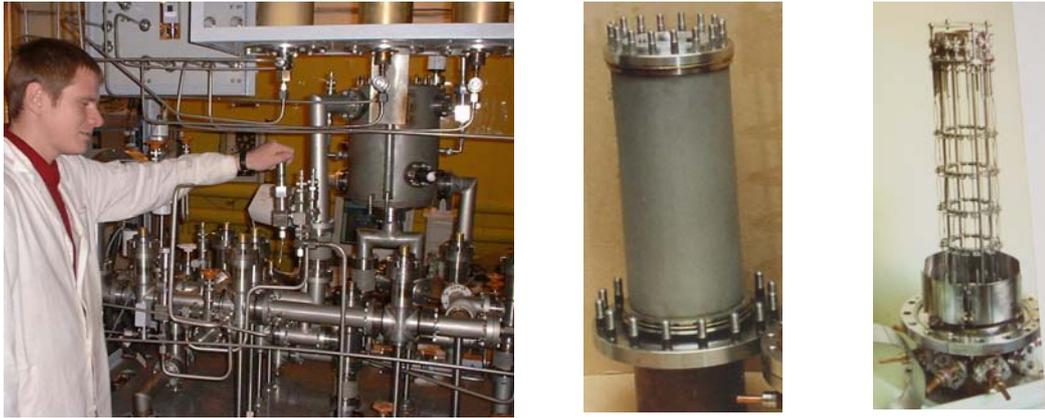


Рис. 4. Установка для исследования сверхпроницаемости по тритию, созданная под руководством и при участии Соискателя в Федеральном Ядерном Центре (Саров) в рамках двух международных проектов (МНТЦ) [19]. Справа: цилиндрическая мембрана из Nb и атомизатор молекул трития.

Важными для данной работы представляются полученные участниками проекта результаты по эффектам неметаллических примесей (O, C, S) во взаимодействии металлов 5-ой группы, а также Pd с водородом (эти данные опубликованы лишь частично, например, в [6, 14, 15, 21, 22]). Основываясь на этих результатах, мы, в частности, предполагаем создать между палладиевым покрытием и материалом мембраны барьерный слой, который будет препятствовать интердиффузии между Pd и V, Nb, Ta, но не будет препятствием для транспорта водорода.

Газодинамические расчёты течения газовой смеси через мембранную систему с экстракцией одной из компонент смеси будет осуществлять в проекте руководитель отдела исследований ООО Геолинк Технолоджис, консультант Applied Materials, Inc (USA), проф. Ю.Е. Горбачёв, известный учёный в области теоретической и прикладной газодинамики, автор 150 публикаций, в том числе нескольких монографий (например, последняя публикация [23]).

Выше уже говорилось о компетенции проф. Ю. Хатано и его вовлечённости в совместные с учёными из СПбГУТ исследования по теме проекта. Вторым иностранным участником проекта др. Р. Бредесон из Норвегии является одним из ведущих в мире специалистов в области мембранных технологий для водородной энергетики. Под его руководством в одном из крупнейших исследовательских центров Европы SINTEF разработана уникальная технология создания композитных мембран (свободная двухмикронная плёнка из сплава Pd-23Ag, поддерживаемая опорой из пористой нержавеющей стали) и проводятся всесторонние (химические, газодинамические, материаловедческие) исследования работы селективных мембран при выделении ими водорода из газовых смесей, образующихся при реформинге органических топлив [24]. В июне 2011 он со своими норвежскими коллегами посетил НОЦ НЭТИТ СПбГУТ и выразил свою заинтересованность в сотрудничестве, в том числе по данному проекту.

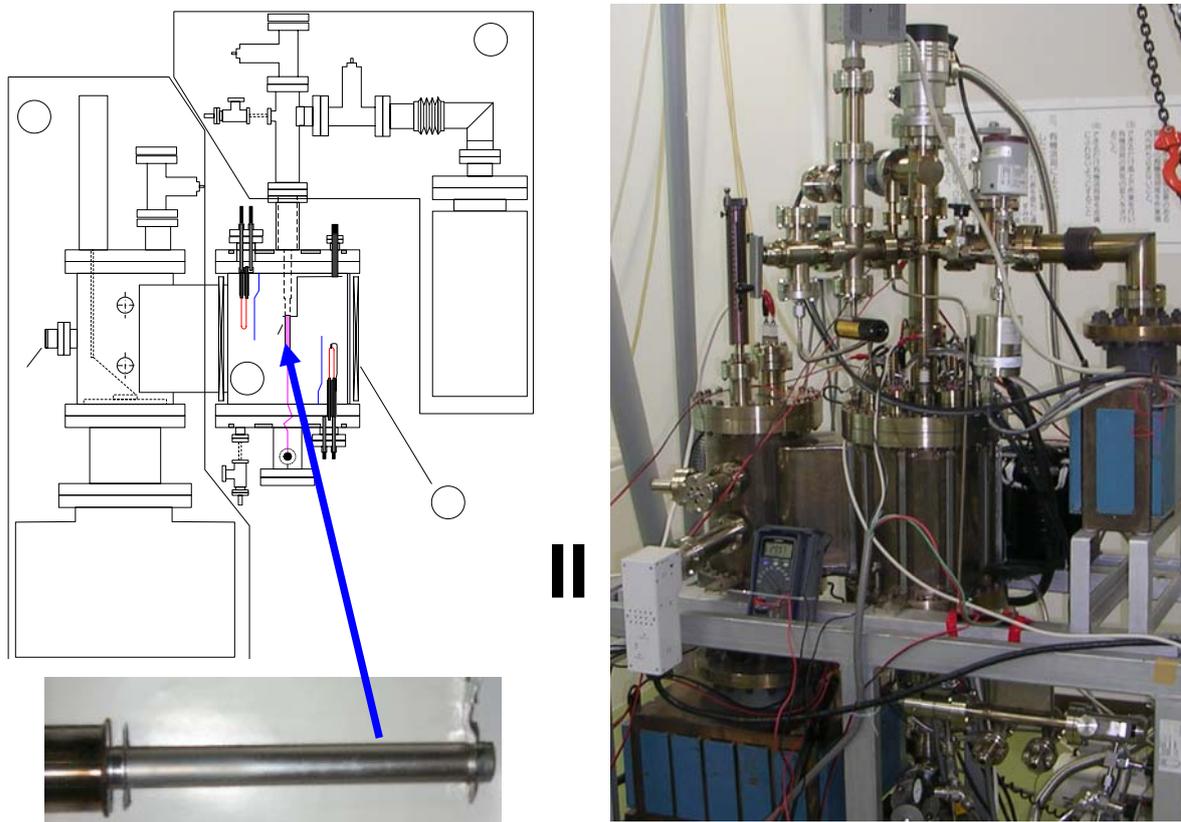


Рис.5. Мембрана из Nb (слева внизу) для экспериментов по сверхпроницаемости с водородной плазмой. Мембрана и представленная справа плазменно-мембранная установка сделаны участниками проекта для Hydrogen Isotope Research Center (Japan), где они в качестве приглашённых учёных проводят исследования совместно с проф. Ю. Хатано [6, 9] (одним из иностранных участников данного проекта).

2. Текущее состояние проекта

На данный момент в основном закончена фаза НИР, в которой экспериментально подтверждена основная идея проекта и опробованы основные технологии. Конкретно сделано следующее.

Изготовлены лабораторные образцы композитных мембран Pd-V-Pd и Pd-Nb-Pd плоской формы с плазменным (магнетронным) напылением Pd. Их испытания продемонстрировали производительность более чем на порядок превосходящую производительность мембран из Pd при такой же 100%-ой селективности (рис. 2).

Разработана технология химического осаждения Pd на V, более экономичная, чем плазменная и позволяющая покрывать, в том числе, внутренние поверхности (например, внутренние поверхности мембран в форме трубок) (рис. 3) [10, 11]. Экспериментально показано, что несмотря на специфическую морфологию поверхности (рис. 3) мембрана с химическим покрытием не уступает мембране с плазменным покрытием в отношении пропускания водорода, а также в отношении устойчивости к интердиффузии и защитных свойств при работе в типичных газовых смесях (син-газе) [10, 11].

Продемонстрирована возможность создания тонкостенных мембран трубчатой формы из сплавов на основе ванадия. Подана заявка на патентование данной технологии.

3. Характеристики рынка, схема коммерциализации

Как было сказано выше (п. 1.1), генераторы электроэнергии, основанные на прямом преобразовании химической энергии органических топлив в электричество с помощью PEMFC, имеют огромный потенциальный рынок. Проблема экономически

приемлемого способа выделения водорода требуемой чистоты из реформата является здесь одной из ключевых, и от её решения в значительной мере зависит объём рынка. Например, рыночная цена мембранной системы из сплава палладия, способной обеспечить поток чистого водорода для производства 60 кВт электричества, составляет 170 тысяч долларов (компания Power and Energy, USA, http://www.powerandenergy.com/newsletter_02-2011.html). По-видимому, это приемлемо для специальных целей (военная техника, энергетическое обеспечение центров обработки данных и т.п.), но, совершенно неприемлемо для применения в энергетике транспорта, коммунального хозяйства и т.п. Соответственно, снижение стоимости мембранной системы приведёт к существенному расширению реального рынка энергоустановок, основанных на прямом преобразовании химической энергии органических топлив в электричество с помощью наиболее развитых и перспективных топливных элементов PEMFC.

Предлагаемое в данном проекте решение этой проблемы может быть разбито на следующие стандартные этапы.

Первый этап – НИР. Этот этап в основном выполнен Соискателем (см. п. 2).

*Второй этап – НИОКР. **Эта фаза проекта реализуется в настоящее время**, для её продолжения и завершения требуется дополнительное финансирование.* В результате работ по этому этапу будут созданы (1) новые композитные материалы для селективных мембран на основе металлов 5-ой группы и их сплавов (образцы), (2) образцы собственно мембран оптимальной формы (например, трубчатой) из сплавов оптимального состава, (3) образец мембранного модуля из таких мембран, (4) соответствующие технологии, (5) патенты и know how. Для реализации этого этапа, включая привлечение требуемых средств, а также для проведения других НИОКР по водородным технологиям в энергетике *планируется создать компанию в рамках фонда СКОЛКОВО.*

На третьем этапе (начиная с 3 квартала 2013) планируется, что созданная интеллектуальная собственность послужит основой для привлечения частных и госбюджетных (например, в интересах ОПК) инвестиций с целью создания прототипов мембранных систем и их малых серий для конкретных сегментов рынка: для относительно крупных электрохимических генераторов, например, судовых, для средних, например, предназначенных для электроснабжения загородных домов, и для портативных, например, для питания мобильных средств связи и информатики. На этом этапе планируются маркетинговые исследования и продвижение продукта на рынок (включая изготовление изделий по индивидуальным заказам). Команда настоящего проекта предполагает своё активное участие в этой фазе, наряду с привлечёнными конструкторами, инженерами-технологами и менеджерами.

Четвёртый этап (2015) – серийное производство. С этой целью либо будет осуществлена продажа компании, организованной в рамках Сколково (например, крупному производителю энергетического оборудования), либо будет создана специальная производственная компания.

Литература

1. The Hydrogen Energy Transition, Eds. D. Sperling and J. Cannon, Elsevier, 2004
2. J.H. Wee, Applications of proton exchange membrane fuel cell systems, Renewable & Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 1720-1738.
3. А.И. Лившиц, М.Е. Ноткин, Сверхпроницаемость ниобиевой перегородки по атомам и ионам водорода, Письма в ЖТФ, 1981, т. 7, в. 23, с. 1417-1420.
4. H. Yukawa, T. Nambu and Y. Matsumoto, V–W alloy membranes for hydrogen purification, *Journal of Alloys and Compounds*, article in press.
5. Y. Hatano, K. Watanabe, A. Livshits, A. Busnyuk, V. Alimov, Y. Nakamura, K. Hashizume, Effects of bulk impurity concentration on the reactivity of metal surface:

- sticking of hydrogen molecules and atoms to polycrystalline Nb containing oxygen. *J. Chem. Phys.*, 127, 204707 (2007) 1-13.
6. Case und Kohlenstoff in Metallen, Eds. E. Fromm and E. Gebhardt (Springer, Berlin, 1976).
 7. А.О. Буснюк, М.Е. Ноткин, И.П. Григориади, В.Н. Алимов, А.И. Лившиц, Термическая деградация палладиевого покрытия водородопроницаемых мембран из ниобия, *ЖТФ*, 80 (2010), 117-124
 8. V. Alimov, Y. Hatano, A. Busnyuk, D. Livshits, M. Notkin, A. Livshits, Hydrogen permeation through the Pd-Nb-Pd composite membrane, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 7737-7746
 9. V.N. Alimov, Y. Hatano, A.O. Busnyuk, M.E. Notkin and A.I. Livshits, Pd-V/Nb-Pd COMPOSITE MEMBRANES FOR HYDROGEN SEPARATION, Presentation at 10th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, 20th – 24th June 2011 Saint-Petersburg, Russia
 10. А.И. Лившиц, А.О. Буснюк, В.Б. Аваков, Прямое преобразование энергии органических топлив в электричество: новые композитные материалы для мембранного выделения водорода, доклад на 1-й Научной Конференции Фонда Сколково, 24 – 25 мая 2011, СПб, Россия.
 11. F. Roa, J. Way, The effect of air exposure on palladium–copper composite membranes, *Applied Surface Science* 240 (2005) 85–104
 12. Y. Shirasaki, T. Tsuneki, Y. Ota, I. Yasuda, S. Tachibana, H. Nakajima, K. Kobayashi, Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4482-4487.
 13. A. I. Livshits, V. N. Alimov, M. E. Notkin and M. Bacal, Hydrogen superpermeation resistant to sputtering, *Appl.Phys.Let.*, v. 81, #14, pp. 2656-2658, 2002
 14. A.I. Livshits, V.N. Alimov, M.E. Notkin and M. Bacal, Hydrogen superpermeation resistant to ion sputtering, *Appl.Phys. A* 80 (2005) 1661
 15. A. I Livshits, Superpermeability of Solid Membranes and Gas Evacuation. Part I. Theory, *Vacuum* 29 (1979) 103
 16. A.I. Livshits, M.E. Notkin and A.A. Samartsev, Physico-Chemical Origin of Superpermeability, *J.Nucl.Mater.* 170 (1990) 74.
 17. A. Livshits, F. Sube, M. Notkin, M. Soloviev and M. Bacal, Plasma Driven Superpermeation of Hydrogen through Group Va Metals. *J.Appl.Phys.* 84 (1998) 2558.
 18. A.I. Livshits et al., Selective pumping of D/T in fusion device exhausts by superpermeable membranes, Inviting paper at 8th International Conference on Tritium Science and Technology, September 16 - 21, 2007, Rochester, New York, USA
 19. R.K. Musyaev, B.S. Lebedev, S.K. Grishechkin, A.A. Yukhimchuk, A.A. Busnyuk, M.E. Notkin, A.A. Samartsev and A.I. Livshits, *Fusion Sci.Technol.* 48 (2005) 35.
 20. А.Ю. Дорошин, А.И. Лившиц, А.А. Самарцев, Специфика взаимодействия атомов водорода с поверхностью палладия при ее пассивации адсорбционными слоями серы, *Поверхность. Физика, химия, механика*, 1985, № 3, с. 3135.
 21. А.Ю. Дорошин, А.И. Лившиц, А.А. Самарцев, Влияние углеродных покрытий на взаимодействие молекул и атомов водорода с поверхностью палладия и на проникновение водорода сквозь палладиевые мембраны, *Химич.физика*, 1985, т. 4, в. 8, с. 1112-1119.
 22. Kolesnichenko E.G., Gorbachev Y.E., Gas-dynamic equations for spatially inhomogeneous gas mixtures with internal degrees of freedom. I. General theory. *Applied Mathematical Modelling*, v. 34, N 12, 2010, pp.3778–3790.
 23. T.A. Peters, M. Stange, R. Bredesen, On the high pressure performance of thin supported Pd–23%Ag membranes, *Journal of Membrane Science* 378 (2011) 28– 34