



DOI: 10.31643/2019/6445.28
UDC 669.85/.86: 553.3/.4(574)
IRSTI 53.37.35



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Исследование водородопроницаемости мембран, покрытых различными металлическими пленками (обзор)

¹Карбоз Ж. А., ²Досаева С. К.

¹Satbayev University, Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан,

²Национальная академия наук Республики Казахстан

Received: 30 July 2019 / Peer reviewed: 28 August 2019 / Accepted: 03 September 2019

Аннотация. В последнее время поиск эффективного способа получения сверхчистого водорода является одной из наиболее актуальной задачей, который позволяет решить промышленные задачи, где использование водорода чистотой свыше 99,9999% является критическим. Водород составляет 10% массы живых систем на нашей планете, однако основным источником его получения служит углеродное сырье, в частности природный газ, из которого добывают $\geq 90\%$ водорода в мире. Одним из наиболее перспективных способов выделения водорода из газовых смесей, образующихся при паровой конверсии, является одностадийное мембранное разделение с получением сверхчистого водорода. Разработка мембраны для отделения водорода от газовых смесей является одной из важнейших задач водородной энергетики. Нам известно, что молекула водорода двухатомна — H_2 . При нормальных условиях это газ без цвета, запаха и вкуса. Водород хорошо растворим во многих металлах (Ni, Pt, Pd и др.), особенно в палладии (850 объемов H_2 на 1 объем Pd). С растворимостью водорода в металлах связана его способность диффундировать через них.

Ключевые слова: водород, углеродное сырье, мембрана, паровая конверсия, растворимость.

Karboz Zhanar Adilbekkyzy - Master of Engineering, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore beneficiation, Almaty, Kazakhstan, E-mail: k.zhanar.a@mail.ru ORCID ID: 0000-0003-2538-8585

Dossayeva Sazhida Kalmuchambetkyzy - Head of the Department of Science, National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. E-mail: s.dosaeva@mail.ru ORCID ID 0000-0002-6011-5198

Введение

Промышленное производство водорода это неотъемлемая часть водородной энергетики, первое звено в жизненном цикле употребления водорода. Водород практически не встречается в природе в чистой форме и должен извлекаться из других соединений с помощью различных химических методов. Разнообразие способов получения водорода является одним из главных преимуществ водородной энергетики, так как повышает энергетическую безопасность и снижает зависимость от отдельных видов сырья. К ним относятся: паровая конверсия метана и природного газа; газификация угля; электролиз воды; пиролиз; частичное окисление; биотехнологии. Использование водородопрони-

цаемых металлических мембран в процессе получения водорода из газовых смесей позволяет получать водород высокой чистоты. Задача получения дешевого высокочистого водорода в промышленном масштабе требует разработки высокопроизводительных мембран, обладающих целым комплексом свойств. Одним из основных подходов к повышению производительности мембранных элементов для извлечения высокочистого водорода из водородосодержащих газовых смесей является разработка сплавов на основе палладия с повышенной водородопроницаемостью толщиной ~ 10 мкм. [1].

Проблема «водород в металлах» привлекает внимание ученых различных специальностей: электрохимиков, металлургов, металловедов и др. Практическая важность

исследований водородопроницаемости (ВП) металлов очевидна: большинство коррозионно-электрохимических процессов в водных растворах сопровождается выделением водорода и неизбежным наводороживанием металла. Металл-водородные системы используются в порошковой металлургии; в качестве замедлителей, отражателей, экранов в ядерных реакторах; в ядерной технологии для разделения изотопов металлов в форме гидридов; при подборе оптимальных режимов работы термоядерных реакторов; в водородной энергетике для хранения и транспортировки водорода-теплоносителя; в качестве электродов для аккумуляторов и топливных элементов и т.д. Системы металл-водород оказались своего рода модельными объектами, удобными для изучения ряда важных физических явлений, например, сверхпроводимости и фазовых переходов второго рода, и «оттачивания» экспериментальных методов исследования, в частности, ядерно-магнитной рентгенографии (ЯМР), нейтронографии, эффекта Мессбауэра и способов измерения коэффициентов диффузии, теоретическая интерпретация которых в данном случае оказывается связанной с необходимостью учета необычного явления зависимости этих коэффициентов от формы образца. Развиваются теоретические представления о диффузионных перемещениях водорода в металлических структурах, которые рассматриваются как с классических позиций (прыжковый надбарьерный механизм), так и с учетом возможностей реализации подбарьерных туннельных переходов и коллективных актов перемещения водорода при парном взаимодействии Н-Н. Диффузионный процесс зависит от состояния электронной подсистемы металла и природы ионного остова, формирующего кристаллическую структуру твердого тела, и может осложняться химическим взаимодействием с формированием гидридных фаз [2-6].

Металлы 5-й группы обладают наивысшей среди других металлов способностью к транспорту водорода сквозь металлическую решетку [7-11]. Соответственно на основе металлов 5-й группы можно изготавливать мембраны для выделения водорода из газовых смесей более эффективные, чем применяемые в настоящее время мембраны из сплавов палладия (себестоимость таких мембран ниже). Проблемой является химическая активность этих металлов. В результате взаимодействия с химически активными газами, а также поверхностной сегрегации кислорода, растворенного в решетке, поверхность металлов 5-й группы покрыта оксидной пленкой, которая чрезвычайно

тормозит необходимую для абсорбции водорода каталитическую диссоциацию молекул H_2 на поверхности [8-12]. Эта пленка, однако, при рабочих температурах ($> 520K$) не защищает металлы от дальнейшего окисления и других химических реакций с компонентами газовой смеси, содержащей водород [12].

Однако для того чтобы использовать мембраны из металлов 5-й группы или их сплавов для выделения обычного молекулярного водорода из типичных газовых смесей, содержащих H_2O , CO , O_2 , C_nH_m и другие химически активные компоненты, поверхность мембраны должна иметь покрытие, обеспечивающее каталитическое разложение молекул H_2 и защиту материала мембраны от коррозии, но не препятствующее при этом транспорту водорода сквозь мембрану. Этим требованиям удовлетворяет покрытие из палладия или его сплавов, если оно не толще нескольких микрон [13].

Основными характеристиками палладиевых мембран для выделения водорода из газовых смесей являются скорость проникновения водорода через мембрану, ее прочность и стойкость при эксплуатации. Использование чистого палладия ограничено существованием при температуре ниже $300^\circ C$ и давлении 2 МПа α и β гидридных фаз, взаимные превращения которых приводят к разрушению мембран после нескольких циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода [14]. Сплавы палладия с рядом d и f элементов механически прочны при пропускании водорода, сохраняют при этом высокую растворимость и проницаемость [15]. Наиболее хорошо изученными материалами для водородопроницаемой мембраны являются сплавы палладия с серебром, в которых проницаемость водорода изменяется по экстремальному закону и достигает максимума при содержании серебра 15-25% [16-18].

Экспериментальные исследования

В работе [19] представлены результаты исследований влияния толщины слоя вольфрама, нанесенного на поверхность мембран из ниобия и тантала методом магнетронного распыления, на их водородопроницаемость в условиях контакта с аргон-водородной смесью. В ходе проведенных исследований установлено, что нанесение вольфрамовой пленки на поверхность мембраны из тантала способствует увеличению ее водородопроницаемости.

Для исследования зависимости водородопроницаемости от толщины мембраны

в работе [20] была разработана экспериментальная ячейка, позволяющая герметизировать мембраны до 6 мкм без нарушения целостности мембраны. Эксперимент показал, что мембраны толщиной 200, 150, 100, 50 мкм без предварительного отжига перед испытанием обладают водородопроницаемостью — $1-1,2 \text{ нм}^3 \cdot \text{мм} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Мпа}^{0,5}$ при работе до 450°C . В некоторых мембранах (—50%) толщиной 20, 12, 10 и 6 мкм после предварительного отжига в высоком вакууме $\text{Рост} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ мм. рт. ст.}$ при температуре 850°C в течение 30 мин с дальнейшим охлаждением в вакууме наблюдается нарушение целостности, водородопроницаемость герметичных мембран составила $0,02-0,04 \text{ нм}^3 \cdot \text{мм} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Мпа}^{0,5}$. После двукратного проведения измерений при 500°C величина водородопроницаемости неотожженной мембраны толщиной 66 мкм понизилась от 1,2 до $0,45-0,3 \text{ нм}^3 \cdot \text{мм} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Мпа}^{0,5}$.

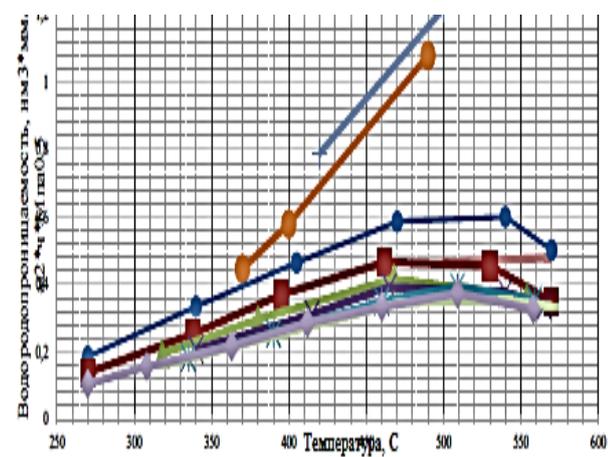


Рисунок 1 Зависимость водородопроницаемости от температуры

В статье [21] предлагается замена Nb элементами VI и Mo подгруппы, которая проводилась для двухфазных сплавов Nb-Ti-Ni. Легирование влияние на характеристики проникновения водорода как функцию концентрации W / Mo было проанализировано на основе описание с учетом химического потенциала водорода. Замена Nb на W или Mo приводит к пониженной растворимости водорода, что способствует повышению устойчивости к водородному охрупчиванию. Эффект W/Mo легирование на подвижность атома H и, следовательно, проницаемость водорода зависит от концентрации W/Mo и рабочая температура. Одновременно улучшается подвижность водорода и механическая стабильность мембраны, особенно при более низкой

температуре $T \leq 523 \text{ K}$, было достигнуто после легирования W / Mo на 5 ат. %.

[22] Представлены результаты измерения водородопроницаемости и дилатации мембран из фольг ниобия и тантала толщиной 40 мкм, с одной стороны покрытых слоем твердого раствора NbMo, NbW и TaMo, TaW соответственно. Измерения проведены при контакте газовой смеси аргона и водорода технической чистоты в соотношении 1/5 при избыточном давлении 500 кПа в условиях циклического колебания температуры с постепенным снижением ее средней величины от $580-585^\circ\text{C}$. Показано, что напыление слоев NbMo, NbW, TaMo толщиной $\sim 1 \text{ мкм}$ позволяет увеличить максимальную водородопроницаемость мембран в сравнении с мембранами из чистых ниобия и тантала. Наиболее существенное влияние на этот параметр оказывает легирование ниобия вольфрамом в количестве 14 мас. %. Этот эффект может быть объяснен как более развитой и чистой от оксидных пленок поверхностью осаждаемых пленками твердых растворов, так и ролью легирующих элементов при диссоциативной абсорбции. Водородопроницаемость мембран после достижения максимального значения снижается. Степень снижения водородопроницаемости ниже у мембран со слоем более высоколегированного твердого раствора, что объясняется их высокой коррозионной стойкостью. Показано, что дилатация и период работы до разрушения мембран со слоем твердого раствора существенно варьируется в отличие от мембран тантала и ниобия, что объясняется высоким влиянием примесей газов в составе используемого при магнетронном распылении аргона. Это объясняется сродством ниобия и тантала с такими газами как кислород и азот, наличие их малых примесей в пленках приводит к снижению величины водородопроницаемости мембраны в целом. На основании проведенных исследований показана принципиальная возможность использования высоколегированных твердых растворов Nb - 30 мас. % W, Nb - 40 мас. % Mo и Ta - 25 мас. % Mo в качестве материалов для осаждения барьерных слоев на поверхность мембран из тантала и ниобия для отделения их от палладиевого каталитического слоя.

В работе [23] впервые предлагается получить методом диффузионного легирования градиентный слой на поверхности водородопроницаемых мембран на основе тантала и ниобия, с целью повышения их коррозионной стойкости и снижения водородной хрупкости. Представлены результаты серии экспериментов

по отработке методики диффузионного легирования фольг из ниобия и тантала, включающих подготовку поверхности фольг, нанесение пленки легирующих элементов и термическую обработку. Для подготовки поверхности фольг к нанесению слоя легирующего элемента сопоставлены методы электролитической полировки, ионно-атомной очистки и их комбинации. Выбраны условия для осаждения покрытий на фольги из ниобия и тантала методом магнетронного распыления, при которых обеспечиваются минимальные напряжения в поверхностных слоях. Описано разработанное оборудование для диффузионного легирования фольг из ниобия и тантала в условиях вакуума при их резистивном нагреве. Представлены данные о коррозии фольг из ниобия и тантала при их отжиге в низком вакууме. Приведены результаты исследования структуры поверхности и состава по сечению градиентных слоев диффузионно-легированных фольг из ниобия и тантала такими элементами как W, Zr, Mo, Al. Показано, что наиболее интенсивно в ниобий и тантал диффундировали молибден и вольфрам. Цирконий и алюминий практически не диффундировали в ниобий. Алюминий удовлетворительно диффундировал в тантал с образованием кристаллов интерметаллического соединения $TaAl_3$ на поверхности фольги. Из полученных данных следует, что, варьируя время и температуру отжига, можно существенно воздействовать на концентрацию легирующих элементов на поверхности ниобиевой и танталовой водородопроницаемых мембран, глубину их распространения с формированием в диффузионном слое твердых растворов переменного состава.

В статье [24] водородопроницаемость мембраны из сплава Pd- 27 мол.% Ag была проанализирована с учетом нового описания водородной проницаемости, основанного на химическом потенциале водорода. Поток водорода постоянно пропорционален фактору P_{CT} , f_{PCT} , который отражает форму соответствующей изотермы состав-давление-давление (кривая P_{CT}), независимо от того,

выражена ли растворимость водорода в формате закона Зиверта или нет. Из двух точек фактора P_{CT} , f_{PCT} и DBTC (концентрация водорода в пластичном хрупком переходе), получена концепция конструирования сплава мембран из сплавов, не основанных на Pd. Например, сплав V-9 мол.% Al предназначен для условий температуры и давления. Для этого условия эта мембрана из сплава обладает превосходной проницаемостью для водорода с сильным сопротивлением водородному охрупчиванию.

Для системы Nb – W – Mo в работе [25] исследовано легирующее влияние молибдена на растворимость водорода, устойчивость к водородному охрупчиванию и водородную проницаемость. Установлено, что растворимость водорода снижается при добавлении молибдена в сплав Nb-W. В результате стойкость к водородному охрупчиванию улучшается за счет снижения концентрации водорода в сплаве. Показано, что сплав Nb-5 мол.% W-5 мол.% Mo обладает превосходной водородной проницаемостью, не проявляя водородного охрупчивания при использовании в соответствующих условиях водородной проницаемости, то есть при температуре и давлении водорода.

Выводы

Таким образом, показано, что к существенным недостаткам мембран относятся сравнительно малый ресурс работы (не выше нескольких тысяч часов) ввиду их недостаточно высокой механической прочности, а также высокая стоимость основного компонента - палладия. Тем не менее последние успехи в разработке сверхтонких композитных мембран на различных носителях свидетельствуют о перспективности внедрения мембранной технологии в водородную энергетику.

Авторы выражают признательность и особую благодарность Министерству образования и науки за оказанную помощь при написании настоящей статьи.

Ссылка на данную статью: Карбоз Ж. А., Досаева С. К. Исследование водородопроницаемости мембран, покрытых различными металлическими пленками (обзор) // Комплексное использование минерального сырья. – 2019. – №3 (310). – С. 48-54. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.28>

Металл қабықшалармен қапталған мембраналардың сутегі өткізгіштігін зерттеу (шолу)

Кәрбоз Ж. Ә., Досаева С. К.

Түйіндеме. Соңғы уақытта аса таза күйдегі сутекті өндірудің тиімді әдісін іздеу ең маңызды міндеттердің бірі болып табылады, бұл өнеркәсіптік мәселелерді шешуге мүмкіндік береді, мұнда тазалығы 99,9999% -дан асатын сутегі өте маңызды. Сутек планетамыздағы тірі жүйелер массасының 10% құрайды, бірақ оны өндірудің негізгі көзі - көміртегі шикізаты, атап айтқанда табиғи газ, оның ішінде әлемдегі сутектің 90% -ы өндіріледі. Бұды қайта құру нәтижесінде пайда болатын газ қоспаларынан сутекті бөліп алу ең перспективті әдістерінің бірі – аса таза күйдегі сутекті алу үшін мембраналардың бір сатылы бөлінуі. Сутекін газ қоспаларынан бөлетін мембрана жасау сутегі өндірісінің маңызды міндеттерінің бірі болып табылады. Сутек молекуласы биатомды - H_2 болатынын білеміз. Қалыпты жағдайда бұл түссіз, иіссіз немесе дәмсіз газ. Сутегі көптеген металдарда тез ериді (Ni, Pt, Pd және т.б.), әсіресе палладийде (1 көлем Pd үшін H_2 850 көлем). Сутектің металдардағы ерігіштігі оның олар арқылы таралу қабілетімен байланысты.

Түйін сөздер: сутегі, көміртегі шикізаты, мембрана, бу конверсиясы, ерігіштік.

Study of hydrogen permeability of membranes coated with various metal films (review)

Karboz Zh. A., Dossayeva S. K.

Abstract. Recently, the search for an effective method for producing ultrapure hydrogen has been one of the most urgent tasks, which allows us to solve industrial problems where the use of hydrogen with a purity of more than 99.9999% is critical. Hydrogen makes up 10% of the mass of living systems on our planet, but the main source of its production is carbon raw materials, in particular natural gas, from which $\geq 90\%$ of the world's hydrogen is produced. One of the most promising methods for the evolution of hydrogen from gas mixtures resulting from steam reforming is single-stage membrane separation to produce ultrapure hydrogen. The development of a membrane for separating hydrogen from gas mixtures is one of the most important tasks of hydrogen energy. We know that the hydrogen molecule is diatomic - H_2 . Under normal conditions, it is a gas without color, odor or taste. Hydrogen is readily soluble in many metals (Ni, Pt, Pd, etc.), especially in palladium (850 volumes of H_2 per 1 volume of Pd). The solubility of hydrogen in metals is associated with its ability to diffuse through them.

Key words: hydrogen, carbon raw materials, membrane, steam conversion, solubility.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бурханов Г. С., Горина Н. Б., Кореновский Н. Л., Рошан Н. Р., Чистов Е. М. Эффективные мембраны из сплавов палладия для извлечения высокочистого водорода из водород – содержащих газовых смесей // Сборник ИМЕТ РАН, Москва, 2013г. С. 413-417.
- [2] Лукомский Ю. Я. Физико-химические основы электрохимии. – Гамбург: дом Интеллект, 2008. – С. 424.
- [3] Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. – Москва: МЭИ, 2005. – С. 280.
- [4] Лавренко В. А. Катодное выделение водорода на дисилицидах титана, вольфрама и молибдена и соответствующих металлах. – Украина: Доповіді Національної академії наук України, 2007. - С. 98-103.
- [5] Гаврилова Н. В. Перспективы использования водорода в энергетике // Электротехнические комплексы и системы управления. - 2008. - № 1. - С. 60-65.
- [6] Петухов И. В. Влияние концентрации компонентов раствора химического никелирования на топографию и микрорельеф Ni-P покрытий // Электрохимия. - 2008. - Т. 44. - № 2. - С. 161-172.
- [7] Sherman R., Birnbaum H. K. // Met. Trans. A. - 1983. – V. 14A. - P. 203–209.
- [8] Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A. // J. Nucl. Mater. - 1990. – V. 170. - P. 74–94.
- [9] Livshits A., Sube F., Notkin M., Soloviev M., Bacal M. // J. Appl. Phys. - 1998. – V. 84. - P. 2558–2564.
- [10] Busnyuk A., Nakamura Y., Nakahara Y. et al. // J. Nucl. Mater. - 2001. – V. 290–293. - P. 57–60.
- [11] Hatano Y., Watanabe K., Livshits A. et al. // J. Chem. Phys. - 2007. – V. 127. - P. 204
- [12] Fromm E., Gebhardt E. // Gase und Kohlenstoff in Metallen. - 1976. – P. 747.
- [13] Буснюк А. О., Ноткин М. Е., Григориади И. П., Алимов В. Н., Лившиц А. И. Термическая деградация палладиевого покрытия водородопроницаемых мембран из ниобия // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. - № 1.
- [14] Бурханов Г. С., Горина Н. Б., Кольчугина Н. Б., Рошан Н. Р. // Рос. хим. журн. - 2006. - Т. L. - № 4. - С. 36.
- [15] Knapp A.G. // Platinum Metals Rev. - 1977. - V. 21. N 2. - P. 44.
- [16] Shu J., Adnot A., Grandjean B. P. A., Kaliaguine S. // Thin Solid Films. - 1996. - V. 286. N 1–2. - P. 72.
- [17] Ali Jawad K., Newson E. J., Rippin D. W. T. // J. Membrane Sci. - 1994. - V. 89. N 1–2. - P. 171.
- [18] Paglieri S. N., Way J. D. // Separation & Purification. Rev. - 2002. - V. 31. N 1. - P. 1.

- [19] Паничкин А. В., Мамаева А. А., Кенжегулов А. К., Имбарова А. Т. Водородопроницаемость мембран из ниобия и тантала, покрытых слоем вольфрама различной толщины // Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов. – Алматы, Казахстан, 2018. – С. 440. <https://doi.org/10.31643/2018-7.38>
- [20] Чистова Т. В. Исследование водородопроницаемости мембран из сплава Pd – 40mass. % Cu. // Физико-химия и технология неорганических материалов. – Москва, 2017. – С. 77-78.
- [21] Zhua K., Lia X., Zhua Zh., Chena R., Sua Ya., Guoa J., Rettenmayrb M., Liub D. Analysis of W/Mo alloying on hydrogen permeation performance of dual phase Nb-Ti-Ni alloys based on hydrogen chemical potentials. // Journal of Membrane Science. – 2019. – V. 584. – P. 290–299. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.004>
- [22] Паничкин А. В., Мамаева А. А., Дербисалин А. М., Кенжегулов А. К., Имбарова А. Т. Влияние состава наносимых на поверхность пленок твердых растворов на характеристики водородопроницаемых мембран из ниобия и тантала. // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. – №4. – P. 130-139. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.39>
- [23] Паничкин А. В., Дербисалин А. М., Мамаева А. А., Джумабеков Д. М., Имбарова А. Т. Разработка метода получения градиентных по составу слоев на поверхности водородопроницаемых мембран на основе ниобия и тантала. // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. – № 2. – P. 69-75. <https://doi.org/10.31643/2018/166445>
- [24] Suzuki A., Yukawa H., Nambub T., Matsumoto Y., Murata Y. Analysis of pressure–composition–isotherms for design of non-Pd-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement. // Journal of Membrane Science. – 2016. – V. 503. – P. 110–115 <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.030>
- [25] Awakura Y., Nambub T., Matsumoto Y., Yukawa H. Hydrogen solubility and permeability of Nb–W–Mo alloy membrane. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – P. S877– S880 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.133>

REFERENCES

- [1] Burkhanov G. S., Gorina N. B., Korenovskiy N. L., Roshan N. R., Chistov E. M. Effektivnyye membrany iz splavov palladiya dlya izvlecheniya vysokochistogo vodoroda iz vodorod – soderzhashchikh gazovykh smesey // Sbornik IMET RAN. Moskva. **2013**. 413-417 (in Russ.)
- [2] Lukomskiy Yu. Ya., Fiziko-khimicheskiye osnovy elektrokhemii. – Gamburg: dom Intellekt. **2008**. 424 (in Russ.)
- [3] Korovin N. V. Toplivnyye elementy i elektrokhimicheskiye energoustanovki. Moskva: MEI. **2005**. 280 (in Russ.)
- [4] Lavrenko V. A. Katodnoye vydeleniye vodoroda na disilitsidakh titana, volframa i molibdena i sootvetstvuyushchikh metallakh. Ukraina: Dopovidi Natsionalnoi akademii nauk Ukraini. **2007**. 98-103 (in Russ.)
- [5] Gavrilova N. V. Perspektivy ispolzovaniya vodoroda v energetike // Elektrotekhnicheskiye komplekсы i sistemy upravleniya. **2008**. 1. 60-65 (in Russ.)
- [6] Petukhov I. V. Vliyaniye kontsentratsii komponentov rastvora khimicheskogo nikelirovaniya na topografiyu i mikrorelyef Ni-P pokrytiy // Elektrokhemiya. **2008**. 44. 2. 161-172 (in Russ.)
- [7] Sherman R., Birnbaum H. K. // Met. Trans. A. **1983**. 14A. 203–209 (in Eng.)
- [8] Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A. // J. Nucl. Mater. **1990**. 170. 74–94 (in Eng.)
- [9] Livshits A., Sube F., Notkin M., Soloviev M., Bacal M. // J. Appl. Phys. **1998**. 84. 2558–2564 (in Eng.)
- [10] Busnyuk A., Nakamura Y., Nakahara Y. et al. // J. Nucl. Mater. **2001**. 290–293. 57–60 (in Eng.)
- [11] Hatano Y., Watanabe K., Livshits A. et al. // J. Chem. Phys. **2007**. 127. 204 (in Eng.)
- [12] Fromm E., Gebhardt E. // Gase und Kohlenstoff in Metallen. **1976**. 747 (in Eng.)
- [13] Busnyuk A. O., Notkin M. E., Grigoriadi I. P., Alimov V. N., Livshits A. I. Termicheskaya degradatsiya palladiyevogo pokrytiya vodorodopronitsayemykh membran iz niobiya // Zhurnal tekhnicheskoy fiziki. **2010**. 80. 1 (in Russ.)
- [14] Burkhanov G. S., Gorina N. B., Kolchugina N. B., Roshan N. R. // Ros. khim. zhurn. **2006**. 4. 36 (in Russ.)
- [15] Knapton A.G. // Platinum Metals Rev. **1977**. 21. 2. 44 (in Eng.)
- [16] Shu J., Adnot A., Grandjean B. P. A., Kaliaguine S. // Thin Solid Films. **1996**. 286.1–2. 72 (in Eng.)
- [17] Ali Jawad K., Newson E. J., Rippin D. W. T. // J. Membrane Sci. **1994**. 89. 1–2. 171 (in Eng.)
- [18] Paglieri S. N., Way J. D. // Separation & Purification. Rev. **2002**. 31. 1. 1 (in Eng.)
- [19] Panichkin A. V., Mamayeva A. A., Kenzhegulov A. K., Imbarova A. T. Vodorodopronitsayemost membran iz niobiya i tantala. pokrytykh sloyem volframa razlichnoy tolshchiny // Effektivnyye tekhnologii proizvodstva tsvetnykh. redkikh i blagorodnykh metallov. Almaty. **2018**. 440 (in Russ.). <https://doi.org/10.31643/2018-7.38>
- [20] Chistova T. V. Issledovaniye vodorodopronitsayemosti membran iz splava Pd – 40mass. % Cu. // Fiziko-khemiya i tekhnologiya neorganicheskikh materialov. Moskva. **2017**. 77-78 (in Russ.)
- [21] Zhua K., Lia X., Zhua Zh., Chena R., Sua Ya., Guoa J., Rettenmayrb M., Liub D. Analysis of W/Mo alloying on hydrogen permeation performance of dual phase Nb-Ti-Ni alloys based on hydrogen chemical potentials. // Journal of Membrane Science. **2019**. 584. 290–299 (in Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.004>
- [22] Panichkin A. V., Mamayeva A. A., Derbisalin A. M., Kenzhegulov A. K., Imbarova A. T. Vliyaniye sostava nanosimyykh na poverkhnost plenok tverdykh rastvorov na kharakteristiki vodorodopronitsayemykh membran iz niobiya i tantala. // Kompleksnoye ispolzovaniye mineralnogo syria. **2018**. 4. 130-139 (in Russ.). <https://doi.org/10.31643/2018/6445.39>

[23] Panichkin A. V., Derbisalin A. M., Mamayeva A. A., Dzhumabekov D. M., Imbarova A. T . Razrabotka metoda polucheniya gradiyentnykh po sostavu sloyev na poverkhnosti vodorodopronitsayemykh membran na osnove niobiya i tantala. // Kompleksnoye ispolzovaniye mineralnogo syria. **2016**. 2. 69-75 (in Russ.). <https://doi.org/10.31643/2018/166445>

[24] Suzuki A., Yukawa H., Nambub T., Matsumotoc Y., Murataa Y. Analysis of pressure–composition–isotherms for design of non-Pd-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement. // Journal of Membrane Science. **2016**. 503. 110–115 (in Eng.). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.030>

[25] Awakuraa Y., Nambub T., Matsumotoc Y., Yukawaa H. Hydrogen solubility and permeability of Nb–W–Mo alloy membrane. // Journal of Alloys and Compounds. **2011**. 509. S. 877– S880 (in Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.133>