

Основные результаты выполнения 2-го этапа проекта (2018 г.).

*В разделе «Мембраны для водородной энергетики»:*

Разработаны, изготовлены и апробированы в мембранно-каталитических системах двухфазные катализаторы для процессов парового риформинга диметилового эфира для получения водорода на основе благородных и переходных металлов (Ru, Rh, Cu, Ni) и смешанных оксидов  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-CeO_2$  со структурным типом флюорит. Синтезированы с использованием золь-гель и гидротермального методов материалы со структурой NASICON. Проведена полная характеристика отобранных катализаторов, включающая в себя визуализацию структуры их объема и поверхности, изучение химического состава поверхности и объема исследуемых образцов. Выполнена оптимизация состава катализаторов с идентификацией их химического состава, а также доработка способов формирования мембранно-каталитических систем на основе палладиевых мембран. Показана возможность сочетания процесса получения водорода из доступного сырья и очистки продуктов риформинга от примесей  $CO_x$  с использованием мембранно-каталитического реактора на основе Pd-содержащей мембраны.

*В разделе «Мембраны для водоподготовки и зеленой химии»:*

Изготовлен 21 образец модифицированных монополярных МА-М, МК-М и ассиметричных биполярных АБПМ мембран и осуществлена полная характеристика свойств и химической структуры их поверхности и объема, массообменных и электрохимических характеристик. Разработаны: стационарная двумерная модель массопереноса в допредельных и сверхпредельных токовых режимах, учитывающая реакции генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов и реакции гидролиза внутри монополярной мембраны, на границе мембрана/раствор и в диффузионных слоях; нестационарная модель, учитывающая неоднородность поверхности ионообменных мембран для расчета распределения плотности тока и концентрации вблизи гомогенной и гетерогенной поверхности; стационарная многослойная модель диссоциации воды и переноса ионов через ассиметричную биполярную мембрану. Проведено сравнение результатов расчета по разработанным моделям с полученными экспериментальными данными. Подтверждена адекватность разработанных моделей. Определены основные явления и факторы, влияющие на эффективность функционирования модифицированных мембран. Показано, что в случае монополярных мембран ослабление диссоциации воды в сверхпредельных токовых режимах в первую очередь связано со стимулированием электроконвекции, развивающейся по механизму электроосмоса первого рода. Развитию этого явления способствуют оптимизация геометрической и электрической неоднородности поверхности в сочетании с уменьшением каталитической активности фиксированных групп при достаточно высоком заряде и степени гидрофобности поверхности. Показано также, что скорость генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  и перенапряжение на биполярной границе АБПМ существенно зависят от природы и количества катализатора; достаточно высокая проницаемость катионообменного слоя образцов АБПМ-ас по

отношению к ионам хлора может состоять в формировании микропор в местах контакта гранул катализатора и пленки МФ-4СК. На этой основе осуществлен выбор наиболее эффективных модификаторов, проведена оптимизация их состава и способов модифицирования. Проведена предварительная технико-экономическая оценка получаемых результатов.

*Иностранный партнер:*

Изготовлены образцы монополярных мембран (МА-М и МК-М) с использованием фотополимеризации гидрофобного слоя на поверхности мембраны; осуществлена предварительная характеристика этих образцов, включая визуализацию структуры их объема и поверхности (АСМ, СЭМ, измерение контактных углов смачивания), изучение химического состава поверхности и объема исследуемых образцов (РФА), получение электрохимических характеристик (вольтамперометрия, импедансная спектроскопия, хронопотенциометрия). Проведены дополнительные исследования интенсивности генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов на поверхности исследуемых образцов. Выполнен отбор лучших образцов для дальнейшего совершенствования способа модификации поверхности монополярных ионообменных мембран методом фотополимеризации и показано, что по совокупности полученных данных мембраны СМХ-М (40 %) и АМХ-М (40 %) представляются наиболее перспективными для дальнейших исследований.