

# ТРУДЫ III Международного симпозиума по водородной энергетике

Топливные элементы

Получение водорода

Водородная энергетика: состояние, проблемы, перспективы

Водород в энергетике и на транспорте

Хранение и очистка водорода

Подготовка специалистов в области водородной энергетики



Федеральное агентство по науке и инновациям РФ

Московский энергетический институт (технический университет)

Hydrogenics Corporation



1-2 декабря 2009 г. Москва, Россия

Москва Издательский дом МЭИ 2009 УДК 620.9: 504(063) ББК 32:20.1 Т-783

T-783

**Труды** III Международного симпозиума по водородной энергетике. Москва, 1—2 декабря 2009 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2009. — 300 с.

ISBN 978-5-383-00458-6

Сборник трудов содержит доклады, представленные российскими и зарубежными участниками на пленарные и секционные заседания III, очередного, Международного симпозиума по водородной энергетике, проводимого в Московском энергетическом институте (техническом университете).

В материалах сборника отражено состояние водородной энергетики, рассмотрены ее проблемы, перспективы. Приведены результаты исследований в области разработки топливных элементов, методов и устройств получения, хранения водорода, его использования на транспорте. Рассмотрены вопросы подготовки специалистов для водородной энергетики, представлены доклады студенческой секции.

Учредители и организаторы симпозиума — Федеральное агентство по науке и инновациям РФ, Московский энергетический институт (технический университет), фирма «Hydrogenics Co.»

ISBN 978-5-383-00458-6

# Организационный комитет

# III Международного симпозиума по водородной энергетике в МЭИ (ТУ)

Клименко А.В	-	председатель, член-корреспондент РАН, заместитель руководителя
		Федерального агентства по науке и инновациям РФ
Везироглу Т.Н	-	почетный председатель, профессор, президент Международной ассоциации водородной энергетики
Алдошин С.М.	-	сопредседатель, вице-президент РАН, академик РАН, директор ИПХФ РАН
Гольцов В.А.	-	Донецкий национальный технический университет (Украина)
Japel Eberhard	-	российский представитель компании «Hydrogenics Co.»
Коровин Н.В.	-	профессор МЭИ (ТУ)
Коротеев А.С.	-	академик РАН, директор ФГУП «Исследовательский центр им. М.В. Келдыша»
Моисеев И.И.	-	академик РАН, зам. директора ИОНХ РАН
Нефёдкин С.И.	-	ученый секретарь, директор научного центра водородной энергетики МЭИ (ТУ)
Пономарев-Степной Н.Н	-	сопредседатель, академик РАН
Реутов Б.Ф.	-	заместитель начальника Управления Федерального агентства по науке и инновациям РФ
Серебрянников С.В.	-	ректор МЭИ
Стихин А.С.	-	иректор ЗЭП ФГУП « Уральский электрохимический комбинат»
Цивадзе А.Ю.	-	сопредседатель, директор Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, академик РАН
Шелищ П.Б.	-	сопредседатель, президент НАВЭ, член Общественной палаты РФ

# Программный комитет

Малышенко С.П.	<ul> <li>председатель, объединенный Институт высоких температур РАН</li> </ul>
Кулешов Н.В.	<ul> <li>зам. председателя, зав. кафедрой химии и электрохимической энергетики МЭИ (ТУ)</li> </ul>
Roel de Majer	- зам. председателя, директор подразделения «Hydrogenics Co.»
Раменский А.Ю.	<ul> <li>вице-президент НАВЭ</li> </ul>
Скибицкий Н.В.	<ul> <li>проректор МЭИ (ТУ) по научной работе</li> </ul>
Столяревский А.Я.	– ФГУ РНЦ «Курчатовский институт»
Тарасов Б.П.	<ul> <li>зав. лабораторией Института проблем химической физики РАН</li> </ul>
Терентьев А.А.	- директор ЗАО «НИИ УРАЛХИММАШ»
Трусов Л.И.	- зам. председателя, ассоциация «АСПЕКТ»
Фатеев В.Н.	- зам. председателя, директор ИВЭПТ ФГУ РНЦ «Курчатовский институт»
Яньков Г.Г.	– зав. кафедрой ИТФ МЭИ (ТУ)

# УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

От имени оргкомитета разрешите поздравить Вас с началом работы третьего Международного симпозиума по водородной энергетике. Третий по счету симпозиум говорит не только о признании его ведущими специалистами в данной области, но и о том, что данное научное мероприятие становится регулярным и входит в календарь значимых в научном мире событий. Преемственность — хорошее качество не только для научных мероприятий, но и для оценки качества научных школ, оценки уровня подготовки квалифицированных специалистов, особенно для новых направлений энергетики.

Двухлетний цикл проведения симпозиума оказался удачным и позволяет ученым накопить новые более весомые результаты с тем, чтобы представить их для всеобщего обсуждения в кругу коллег.

Вы знаете, что начиная с первого симпозиума, наметилась хорошая традиция. Я имею в виду активное участие в его работе молодых ученых, бакалавров, магистров и аспирантов. Некоторых из них, сделавших в 2005 году свои первые сообщения на молодежной секции, сегодня можно назвать уже самостоятельными учеными. Является очень важным и то, что расширяется география молодежных работ. Сегодня прислали свои работы и приехали ребята из научных центров Сибири, Урала, Поволжья, Санкт-Петербурга, Москвы и Московской области, с Украины. А это означает, что у нового направления энергетики есть самое главное человеческий ресурс для развития.

Экономический кризис, захлестнувший мир, с одной стороны, не лучшее время для финансирования и внедрения технологий будущего. Но мы знаем, что именно в такое время закладываются основы нового технологического уклада, пересматриваются традиционные взгляды на основополагающие технологии, в том числе и в энергетике.

На симпозиуме будут обсуждаться проблемы генерации и хранения водорода, а также его использования в энергетике, на транспорте и в других областях техники. За прошедшие два года учеными и специалистами получены новые научные и практические результаты в области водородной энергетики, в том числе по использованию достижений нанотехнологий, по созданию новых катализаторов, электродов, электролитов, по повышению параметров электролизеров и топливных элементов, по применению современных методов исследований. Обобщение этих результатов и обсуждение новых идей входит в задачи данного симпозиума.

Важным является вопрос о подготовке квалифицированных кадров для этого нового направления энергетики. Кафедра химии и электрохимической энергетики МЭИ (ТУ) — инициатор симпозиума имеет — почти 40-летний опыт подготовки специалистов по электрохимической и водородной энергетике. За последние годы на кафедре проведена большая работа по созданию современной экспериментальной базы и применению информационных технологий в подготовке специалистов. Уже несколько лет успешно работает Центр коллективного пользования «Водородная энергетика и электрохимические технологии».

Мы рады видеть в числе организаторов и участников Международного симпозиума по водородной энергетике фирму Hydrogenics — одного из мировых лидеров в области водородных технологий.

Желаю участникам Международного симпозиума плодотворной работы.

Председатель оргкомитета симпозиума, зам. руководителя Федерального агентства по науке и инновациям РФ, член-корреспондент РАН

А.В. Клименко

# УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

От имени Московского энергетического института разрешите приветствовать всех участников Третьего международного симпозиума по водородной энергетике и поздравить Вас с началом его работы.

Сегодня в этом зале присутствуют не только маститые ученые, академики, но и студенты, которые только начинают свой путь в науке. Однако всех Вас объединяет предмет приложения Ваших научных интересов, а именно исследования в области нового направления энергетики — водородной энергетики. Эта энергетика начнет активно работать на нужды человека в будущем. Однако именно сегодня закладываются основы водородных технологий, разрабатываются и оптимизируются ее основные элементы. Поэтому очень важно, чтобы накопленный опыт и научные знания были бережно переданы молодым исследователям. Кафедра химии и электрохимической энергетики МЭИ (ТУ) — инициатор симпозиума имеет почти 40-летний опыт исследований в области электрохимической и водородной энергетики и ведет подготовку специалистов по данному профилю. За последние годы на кафедре проведена большая работа по созданию современной экспериментальной базы. Уже несколько лет успешно работает Центр коллективного пользования «Водородная энергетика и электрохимические технологии».

В рамках работы Симпозиума ведущим специалистам будет предоставлена возможность доложить о своих научных результатах. Для молодых ученых будет проведен мастер-класс, организована экскурсия в ЦКП МЭИ «Водородная энергетика и электрохимические технологии», а на молодежной секции они сами будут делать доклады по результатам своих исследований.

Желаю всем Вам успехов в Вашей научной работе и плодотворной работы на Симпозиуме.

Ректор МЭИ(ТУ), профессор

С.В. Серебрянников

# СОДЕРЖАНИЕ

# СЕКЦИЯ 1

# топливные элементы

Баженов М.Д., Громов В.В., Матренин В.И., Кондратьев Д.Г., Стихин А.С., Поспелов Б.С., Щипанов И.В.	
РЕЗУЛЬТАТЫ РАЗРАБОТКИ ЩЕЛОЧНОГО МАТРИЧНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ЭНЕРГОУСТАНОВОК БОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ	i 13
Большаков К.Г., Кондратьев Д.Г., Матренин В.И., Поспелов Б.С., Потанин А.В., Шихов Е.Г., Щипанов И.В.	
ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ CO2 И ЩЕЛОЧНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ	17
Буров В.Д., Зайцева А.А., Захаренков Е.А., Колодий Е.А., Коровин Н.В., Славнов Ю.А. Энергосберегающие энергоустановки на основе топливных элементов с твердооксидным электролитом	23
Буров В.Д., Захаренков Е.А.	
АНАЛИЗ СХЕМ И ПАРАМЕТРОВ ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ НА ОСНОВЕ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	27
Глебова Н.В., Нечитайлов А.А.	
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ АТОМОВ ПЛАТИНЫ НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ	30
Григорьев С.А., Порембский В.И., Фатеев В.Н.	
РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ ОБРАТИМОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ	34
Гуревич С.А., Андроников Д.А., Астрова Е.В., Горохов М.В., Зеленина Н.К., Кожевин В.М., Теруков Е.И., Томасов А.А.	
НОВЫЙ ГАЗОДИФФУЗИОННЫЙ ЭЛЕМЕНТ – ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ЩЕЛЕВОГО SI ДЛЯ ПОРТАТИВНЫХ ТПТЭ СО «СВОБОДНО-ДЫШАЩИМ» КАТОДОМ	
Гуревич С.А., Горохов М.В., Зеленина Н.К., Кожевин В.М., Терукова Е.Е., Томасов А.А. мембранно-электродные блоки с высокой удельной мощностью (200 мвт/см², 20 °C) для твердополимерных топливных элементов	44
Гутерман В.Е., Леонтьев И.Н., Кабиров Ю.В., Фокина Е.П., Ластовина Т.А., Беленов С.В., Пруцакова Н.В.	
ПЛАТИНОМЕТАЛЛУГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	48
Коробцев С.В., Кулешов Н.В., Фатеев В.Н. водородные технологии и топливные элементы для специальных областей применения	
Нестеров Б.П. высокоэффективные водородно-бромные электроаккумулирующие энергоустановки	55
Нефедкин С.И., Холичев О.В., Седельников Н.Г., Фатюшин А.М., Киселев И.В. исследование анода топливного элемента на основе вакуумной каталитической черни	
Стихин А.С.	
ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ЩЕЛОЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ	63
Фокина Е.П. Пруцакова Н.В. Гутерман В.Е.	
Pł-Ag/С МАТЕРИАЛЫ С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА	71
Цивадзе А.Ю.	
КАТОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	74

# СЕКЦИЯ 2

# ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА

$10000\lambda mm D.m. 1 Concom 1 I.m.$
--

РОЛЬ ВОДОРОДА И ВАКАНСИЙ В СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ .......81

Астановский Д.Л., Астановский Л.З.

Астановскии Д.Л., Астановскии Л.З.
ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ИЛИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА НА БОРТУ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ
Астановский Д.Л., Астановский Л.З., Бурданов А.В.
ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА ИЗ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА БОРТУ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ
Глазунов Г.П. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСОБО ЧИСТОГО ВОДОРОДА ПОПУТНО С УТИЛИЗАЦИЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ
Гюльмалиев А.М., Султангузин И.А., Шомов П.А., Яворовский Ю.В.
получение водорода из органических соединений природного происхождения
Дмитриев А.Л., Иконников В.К., Румяниев В.И., Рыжкин В.Ю.
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ПАРОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ АВТОНОМНЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК
С.В. Жубрин
КОМПЛЕКСНАЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМОГИДРАВЛИКИ СИСТЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ
Зайченко В.М., Косов В.Ф., Майков И.Л., Синельщиков В.А.
получение водорода на основе пиролиза твердого и газообразного углеводородного сырья
Ключников А.Д., Петин С.Н.
РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНОЙ МОДЕЛИ ЭНЕРГО- И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА НА БАЗЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА И КОМБИНИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Кулешов Н.В., Кулешов В.Н., Удрис Е.Я., Бахин А.Н.
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ВОДЫ
Кулешов Н.В., Фатеев В.Н., Терентьев А.А.
ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ КАК ОСНОВА ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
Лапин Н.В., Бежок В.С.
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕФОРМИНГ ЭТАНОЛА НА НИКЕЛЬ-МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ
Лысиков А.И., Нецкина О.В., Окунев А.Г.
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ АБСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ
Нефедкин С.И., Богомолова А.С., Сакар А.В., Холичев О.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАФРАГМЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛИСУЛЬФОНА ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ВОДОРОДА
Нефедкин С.И., Богомолова А.С., Седельников Н.Г., Фатюшин А.М., Холичев О.В., Бескоровайный С.Ф.
РАЗРАБОТКА ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОДНО-ДИАФРАГМЕННЫХ БЛОКОВ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ВОДОРОДА
Словецкий Д.И., Чистов Е.М.
КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗОВ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕМБРАНАМИ ИЗ ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ
Степенко С.О., Уманская Н.А.
ИНДУЦИРОВАННЫЕ ВОДОРОДОМ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ФОЛЬГАХ СПЛАВА Pd-8.3AT.%Y

СЕКЦИЯ 3

# ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА: СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ. ВОДОРОД В ЭНЕРГЕТИКЕ И НА ТРАНСПОРТЕ. ПОДГОТОВКА СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. ХРАНЕНИЕ И ОЧИСТКА ВОДОРОДА

Авдиенко А.А., Жуков И.П. разработка, и исследование электрохимического компрессора концентратора	
водорода на основе протонообменных мембран. Построение математической модели	. 155
Володин А.А.	
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	. 158
Гольцов В.А.	
КОНЦЕПЦИЯ МАВЭ О ВОДОРОДНОЙ ЦИВИЛИЗАЦИИ БУДУЩЕГО: ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ГУМАНИТАРНО-КУЛЬТУРНЫЙ БАЗИС ПЕРЕХОДА	162
Евард Е.А., Добротворский А.М., Войт А.П., Габис И.Е.	
МЕХАНИЗМЫ АКТИВАЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ MGH2 И ALH3	. 167
Исаева Л.Е., Бажанов Д.И., Исаев Э.И., Еремеев С.В., Кулькова С.Е., Абрикосов И.А.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ДЕФЕКТНОЙ ФАЗЫ ГИДРИДА ПАЛЛАДИЯ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ	172
Каленчук А.Н. Богдан В.И. Тарасов А.П. Кустов П.М.	
ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА ДЛЯ ТРАНСПОРТА	175
Necham Yu S	
ON A FURTHER REVEALING THE MECHANISMS OF THE HYDROGEN INTERACTIONS WITH CARBONACEOUS AND METALLIC MATERIALS, RELEVANCE TO THE STORAGE AND SAFETY PROBLEMS	178
Раменский А.Ю., Шелищ П.Б., Нефедкин С.И., Киселев И.В., Доронин Д.В., Машкин В.Ф.	
РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО АВТОМОБИЛЯ, РАБОТАЮЩЕГО НА БЕНЗОВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ	182
Тарасов Б.П.	
МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И ГЕНЕРАТОРЫ ВОДОРОДА ДЛЯ ПИТАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	188
Фурсиков П В	
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВОВ МАГНИЯ С ВОДОРОДОМ	192
Чаусов И С	
ИНТЕГРАЦИЯ НАУКИ, ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ОБРАЗОВАНИЯ КАК ОСНОВА МОДЕЛИ ШКОЛЫ КОНСТРУКТОРОВ	10/
водогодной энегенки	. 196
Шелищ П.Б., Раменский А.Ю., Нефедкин С.И.	
ВОПРОСЫ ФОРМИРОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ В области водородной энергетики	. 201
Шеляпина М.Г., Сирецкий М.Ю., Скрябина Н.Е., Fruchart D., Miraglia S.	
ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ: НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ	. 205
Яньков Г.Г., Лазарев Д.О., Минко К.Б., Артёмов В.И.	
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ «МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЙ АККУМУЛЯТОР-ТОПЛИВНЫЙ	_
ЭЛЕМЕНТ»	211

# СЕКЦИЯ 4

# МОЛОДЕЖНАЯ СЕКЦИЯ

Антонова Е.П., Ярославцев И.Ю., Бронин Д.И. ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В ПРОТОННОМ ПРОВОДНИКЕ ВаZr0.9Y0.1O2.95	217
Бервено А.В., Бервено В.П., Лырщиков С.Ю. Углеродные молекулярные сита для выделения водорода из смесей газов	221
Береснев С.М., Куртеева А.А., Осинкин Д.А., Кузин Б.Л., Бронин Д.И., Богданович Н.М. Единичные твердооксидные топливные ячейки с несущим NI-керметным анодом	225
Блинов Д.В., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Жемерикин В.Д. интегрированная система очистки и твердофазного хранения водорода для питания топливного элемента мощностью 5 квт	229
Борисов Д.Н., Тарасов Б.П., Фурсиков П.В. влияние гидридобразующих добавок на водородсорбционные свойства сплавов и композитов на основе магния	233
Власкин М.С., Школьников Е.И., Жук А.З., Берш А.В., Шейндлин А.Е. получение полезной энергии при использовании алюмоводных генераторов пароводорода	238
Гайдай А.И., Филиппов А.А., Григорьев С.А. исследование наноструктурных электрокатализаторов для электролиза воды с твердым полимерным электролитом	242
Глухов А.С., Джусь К.А., Григорьев С.А. Синтез наноструктурных электрокатализаторов для электрохимических систем с тпэ методом магнетронно-ионного распыления	245
Горшков Н.В., Михайлова А.М., Родионов В.В. использование многоячеечного электролизёра водорода для активации топливовоздушной смеси двс автомобиля	249
Дуля М.С., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. особенности разложения гидрида алюминия и композиций на его основе	252
Зайцева А.А. Энергоустановки на основе топливных элементов с твердооксидным электролитом, работающие на древесине и отходах деревообработки	255
Кабалина Н.Н., Ладовский А.В. исследование бинарных катализаторов на основе ртіг-черни для обратимого топливного элемента с твердополимерным электролитом	259
Колодий Е.А., Коровин Н.В. гибридная энергоустановка на основе батареи топливных элементов с твердооксидным электролитом и гту	263
Кпау З.Р. , Нефедкин С.И. система жизнеобеспечения автономного объекта на экваторе с использованим солнечных батарей и электрохимических преобразователей	267
Кривобоков И.М., Грибов Е.Н., Окунев А.Г. оптимизация способов приготовления и нанесения каталитического слоя на перфторированные и углеводородные протонпроводящие мембраны для метанольных топливных элементов	271
Куртеева А.А., Богданович Н.М., Бронин Д.И., Поротникова Н.М., Вдовин Г.К., Панкратов А.А., Береснев С.М., Кузьмина Л.А. РЕГУЛИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФОРМИРОВАНИЯ НЕСУЩИХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ Lg(Sr)MnO3	
	/ 5

Ладовский А.В., Коровин Н.В.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРТАТИВНОГО ЗАРЯДНОГО УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С НЕПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ	30
Романов И.А., Митрохин С.В.	
РАЗРАБОТКА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СИСТЕМ ТВЕРДОФАЗНОГО ХРАНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА, ИНТЕГРИРОВАННЫХ С НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ	34
Сивов Р.Б., Зотов Т.А., Вербецкий В.Н.	
ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ (Zr-Ti)(Fe-Al)2	36
Фролова Л.А., Добровольский Ю.А.	
Pt/Sn <sb>O2 – КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ И СПИРТОВЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 29</sb>	70
Ярополов Ю.Л., Вербецкий В.Н., Никитин С.А., Андреенко А.С.	
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ RNI (R-GD, DY, TB, SM) И ИХ ГИДРИДОВ	<del>7</del> 7

Секция 1



# М.Д. Баженов, В.В. Громов, В.И. Матренин, Д.Г. Кондратьев, А.С. Стихин, Б.С. Поспелов, И.В. Щипанов

Открытое акционерное общество «Уральский электрохимический комбинат» г. Новоуральск, Россия

# РЕЗУЛЬТАТЫ РАЗРАБОТКИ ЩЕЛОЧНОГО МАТРИЧНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ЭНЕРГОУСТАНОВОК БОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ

# АННОТАЦИЯ

В докладе представлены результаты разработки щелочного матричного топливного элемента площадью 700 см<sup>2</sup> (ТЭ700). Приводятся результаты испытаний макетного образца батареи топливных элементов, состоящей из 8 топливных элементов, на водороде-кислороде и водороде-воздухе с непрерывной системой очистки от углекислого газа. Приведены вольт-амперные характеристики и зависимости напряжения усредненного ТЭ от электролитосодержания.. На базе ТЭ700 возможно создание БТЭ номинальной мощностью до 110 кВт (в настоящее время завершается изготовление) и пиковой до 150 кВт при работе на кислороде номинальной мощностью до 70 кВт и пиковой до 90 кВт при работе на воздухе. Коммутация таких БТЭ позволяет создавать энергоустановки мощностью в несколько мегаватт.

В 70-80-е годы прошлого столетия на УЭХК была проведена разработка и организовано опытное производство электрохимических генераторов (ЭХГ) «Фотон» на базе щелочного матричного топливного элемента площадью 176 см<sup>2</sup> (ТЭ176) [1,2]. Разработанная конструкция позволяет создавать энергоустановки мощностью до 300 кВт. Так, были разработаны ЭХГ для демонстрационных электромобилей Антэл-1 (40 кВт) и Антэл-2 (25 кВт) (АвтоВАЗ), макетный образец батареи топливных элементов (БТЭ) для энергоустановки «Кристалл-27ЭУ» (55 кВт) (ЦКБ МТ «Рубин») [3], макетный образец ЭХГ (50 кВт) (ВНИИ ЖТ). Однако необходимость повышения мощности энергоустановок послужило основанием для разработки БТЭ нового поколения.

В период 2006-2009 гг. на ОАО «УЭХК» была проведена разработка топливного элемента площадью 700 см<sup>2</sup> (ТЭ700), в основу конструкции которого были заложены надежно зарекомендовавшие технические решения, использованные в ЭХГ «Фотон». Увеличение рабочей площади в 4 раза, а также постановка задачи снижения стоимости БТЭ и увеличения ее удельных характеристик внесло свои коррективы в конструкцию и технологические подходы изготовления ТЭ700. Так, был разработан буферный слой водородного электрода из более дешевого карбонильного никелевого порошка вместо оксалатного, разработана новая технология изготовления электродных подложек, позволяющая организовать процесс их производства в непрерывной «бесконечной» ленте. Кроме того, разработано се-

ребряное покрытие кислородных электродных подложек и биполярной рамки вместо золотого, что позволило значительно снизить стоимость, в том числе за счет исключения трудоемких операций по золочению. Также уменьшена толщина никелевой ленты биполярной рамки с 0,15 мм (ТЭ176) до 0,06 мм (ТЭ700), чем значительно была снижена масса и стоимость последней. С целью снижения массы и габаритных размеров батареи топливных элементов (БТЭ) снижена толщина водородного и кислородного электродов и электролитоносителя. Соответственно толщина ТЭ700 составила 1,65 мм против 2,4 мм для ТЭ176. Кроме того, результатом разработки является сокращение в 4 раза (с 40 до 10 мг/см<sup>2</sup>) расхода металлов платиновой группы (платины и родия) на единицу рабочей площади без ухудшения активности электродов. Новым конструкторским решением БТЭ700 является применение среднего фланца (рис. 1), через который осуществляется раздача реагентов и теплоносителя и на котором располагаются силовые выводы. Разработка среднего фланца позволила провести последовательную коммутацию топливных элементов в БТЭ напряжения 450 В. В результате научноло исследовательских и опытно-конструкторских работ была проведена разработка конструкторской и технологической документации на комплектующие щелочного матричного топливного элемента с рабочей поверхностью 700 см<sup>2</sup> и на ключевые комплектующие БТЭ (концевые пластины, средний фланец, шпильки, токовыводы и т.д.). Было спроектировано, изготовлено, модернизировано более 150 позиций оснастки, нестандартного и стандартного оборудования, позволяющих вести технологические процессы для деталей большего (до 330 мм) диаметра. Подготовленное таким образом опытное производство с целью проведения ОКР для подтверждения расчетных операционных параметров без дополнительных капиталовложений позволяет изготавливать две полноформатные (до 400 шт. ТЭ (рис. 6) БТЭ в год.

На рис. 2, 3 и 4 представлены фотографии комплектующих топливного элемента: биполярной рамки, электролитоносителя и биэлектрода, в состав которого входят биполярная рамка и два электрода. Для сравнения на рисунках приведены комплектующие ТЭ176.



Рис. 1. Средний фланец



Рис. 2. Биполярная рамка



Рис. 3. Электролитоноситель



Рис. 4. Биэлектрод

Аттестация разработанного ТЭ700 проводилась в составе макетных образцов БТЭ (рис. 5) сначала с шести и после с восьмью топливными элементами. В докладе приводятся результаты испытаний макетного образца БТЭ с восьмью топливными элементами.



Рис. 5. Макетный образец БТЭ700 на стенде



Рис. 6. БТЭ с электродами площадью 700 и 176 см<sup>2</sup>

При испытаниях в качестве рабочих газов использовался водород ГОСТ 3022-80, кислород ГОСТ 6331-78 или атмосферный воздух, который очищался от углекислого газа макетной непрерывной электрохомической установкой (разработка ОАО «УЭХК»), работающей на принципе кислородного насоса [4]. При испытаниях на водороде и кислороде вода из топливных элементов удалялась путем циркуляции пароводородной смеси через батарею и влагоотделитель. Давление газов (Р) на входе в БТЭ составляло 5 атм. Кратность циркуляции водорода (К - отношение расхода водорода через БТЭ к потребляемому на реакцию) составляла 16. Температура батареи (ТБТЭ) — 99°С. При испытаниях на водороде и воздухе вода из ТЭ удалялась как по водородному контуру, как указано выше при кратности циркуляции водорода 6, так и с потоком воздуха. Давление газов на входе в БТЭ составляло 2,5 атм. Коэффициент полезного использования кислорода (КПИК) — 50 %. Температура батареи — 86 °С. Снималась зависимость напряжения ТЭ от температуры влагоотделителя (Твд) (стационарная кривая затопления - СКЗ), по которой определялась рабочая точка Твд. При выбранной точке влагосодержания (Твд) определялась вольтамперная характеристика. На графиках приводятся характеристики усредненного ТЭ, т.е. среднее напряжение восьми ТЭ, входящих в состав макета.

Из рис. 7 следует, что для топливных элементов существует достаточно широкое «окно» для поддержания водного баланса по температуре влагоотделителя, диапазон которого позволяет устойчиво работать БТЭ как в ресурсе, так и в переходных режимах. На основании вольт-амперных характеристик (рис. 8) можно сделать прогноз о мощности полноформатной, состоящей из 400 шт. ТЭ, БТЭ. При работе на кислороде номинальная мощность такой БТЭ составит 110 кВт с КПД = 62,6 % (i =

Иср. мВ

= 429 мА/см<sup>2</sup>, U<sub>cp</sub> = 920 мВ), при использовании воздуха – 75 кВт с КПД = 51 % (i = 357 мА/см<sup>2</sup>, U<sub>cp</sub> = 750 мВ). Наличие прямолинейного участка на вольт-амперных характеристиках позволяет путем экстраполяции, до уровня соответствующего предельному градиенту температур теплоносителя между входом и выходом БТЭ в 6 °С, определить пиковую мощность БТЭ: 153 кВт на кислороде и 92 кВт на воздухе при КПД 59 и 45 % соответственно.



Рис.7 Стационарная кривая затопления: кислород – i=211 мA/см<sup>2</sup>,  $T_{5T3}$  = 99 °C, P – 5 атм,K=16; воздух – i = 228 мA/см<sup>2</sup>,  $T_{5T3}$  = 86 °C, P – 2,5 атм, K= 6, КПИК– 50 %



Рис.8 Вольт-амперная характеристика усредненного ТЭ: кислород –  $T_{\text{БТЭ}} = 99$  °C, P – 5 атм,  $T_{\text{вд}} = 60$  °C; воздух -  $T_{\text{БТЭ}} = 86$  °C, P – 2,5 атм; КПИК – 50 %,  $T_{\text{вд}} = 45$  °C

В настоящее время на ОАО «УЭХК» завершается изготовление полноформатной (400 шт. ТЭ) БТЭ и приборов систем обеспечения. Результаты испытаний такой БТЭ в составе стендового варианта электрохимического генератора позволят подтвердить этот прогноз.

Результаты разработки могут быть востребованы в следующих областях с их специфическими

потребительскими требованиями и способностью воспринять еще достаточно высокую стоимость:

 космические энергоустановки для низко- и высокоорбитальных транспортных объектов;

- энергоустановки подводного флота;

 транспортные энергоустановки спецприменения;

 коммунальные энергоустановки для потребителей, удаленных от электросетей;  – энергоустановки резервного питания для особо важных объектов (больницы, банки, атомные объекты и т.д.);

 – демонстрационные образцы «водородных» транспортных средств будущего массового применения.

Разработка ТЭ700 предусматривает глубокую унификацию принципиальных технологических, конструкторских и схемных решений, позволяющих при относительно малой вариантности производственных процессов изготавливать широкий мощностной ряд источников тока с возможностью, путем их параллельно-последовательной коммутации, создавать энергоустановки более высоких мощностей (до нескольких мегаватт) под требования конкретного заказчика.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ЭХГ электрохимический генератор
- БТЭ батарея топливных элементов
- ТЭ топливный элемент
- СКЗ стационарная кривая затопления
- ТЭ176 топливный элемент с рабочей площадью 176 см<sup>2</sup>
- ТЭ700 топливный элемент с рабочей площадью 700 см<sup>2</sup>

- i плотность тока, мА/см<sup>2</sup>
- Т<sub>БТЭ</sub> температура БТЭ, °С
- Твд температура влагоотделителя, °С
- КПИК коэффициент полезного использования кислорода, %
- К кратность циркуляции водорода, ед.
- Р давление газов на входе в БТЭ, атм.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- A. Arshinov, V. Matryonin, V. Kozin, A. Ovchinnikov, V. Popov, B. Pospelov, N. Vaskov, «Results of the Long-Term Testing of the «Photon» Fuel Cell Generator», Iut. J.Hydrogen Energy.1996. Vol.21. № 4. PP. 293-298.
- M. Schautz, G. Dudley, F. Baron, V. Popov, B. Pospelov, Testing of a Buran Flight-Model Fuel Cell, ESA Journal. 1994. Vol. 18. PP. 129-137.
- 3. Д.Г. Кондратьев В.И. Матренин, В.Н. Тихонов А.Т. Овчинников, Б.С. Поспелов, А.С. Стихин. ЭХГ «Фрегат-2» на щелочных матричных топливных элементах, №11, 2008.
- Очистка воздуха от CO<sub>2</sub> и щелочные топливные элементы / К.Г. Большаков, Д.Г. Кондратьев, В.И. Матренин, и др. // Доклад на III Международном симпозиуме по водородной энергетике, Москва, 2009.

# К.Г. Большаков, Д.Г. Кондратьев, В.И. Матренин, Б.С. Поспелов, А.В. Потанин, Е.Г. Шихов, И.В. Щипанов

Открытое акционерное общество «Уральский электрохимический комбинат», 624130, Россия, Свердловская область, г. Новоуральск, ул. Дзержинского, д. 2

# ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ СО2 И ЩЕЛОЧНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

**~**-

## АННОТАЦИЯ

В работе показана возможность электрохимической очистки воздуха от  $CO_2$  при работе модуля очистителя как в режиме топливного элемента (ТЭ), так и в режиме электрохимического кислородного насоса. Рассмотрен электрохимический способ очистки щелочного электролита от карбонатов. Проведено сравнение щелочных ТЭ и ТЭ с протонообменной полимерной мембраной. Сделан вывод о том, что при использовании указанных способов очистки воздуха от углекислого газа и щёлочи от карбонатов ТЭ становятся полной альтернативой полимерным.

Среди низкотемпературных топливных элементов как в России, так и за рубежом наиболее разработанными являются щелочные топливные элементы (ТЭ). Эти элементы подтвердили свою надёжность при использовании их в течение более 30 лет на американских космических кораблях Space Shuttle и в российских электрохимических генераторах «Фотон», которые были изготовлены в конце 80-х годов прошлого века, до настоящего времени в полном объёме сохранили свои характеристики и с успехом используются для проведения различных демонстрационных испытаний.

Использование щелочных ТЭ в наземных условиях ограничивается карбонизацией электролита при использовании в качестве окислителя воздуха, т.е. взаимодействием CO<sub>2</sub> с KOH с образованием в электролите карбоната калия.

Наши исследования показали, что возможна непрерывная электрохимическая очистка воздуха от CO<sub>2</sub>, при этом такая очистка возможна двумя способами.

В первом случае модуль очистки должен работать в режиме топливного элемента (ТЭ), т.е. на катод подаётся воздух, а на анод — водород. При этом на катоде происходит химическое поглощение углекислого газа по реакции

$$CO_2 + 2KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O.$$
 (1)

Одновременно здесь же протекает обычная для ТЭ реакция поглощения кислорода из воздуха:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-.$$
 (2)

На аноде вместе с реакцией усвоения водорода

$$H_2 + 2OH^- - 2e^- \rightarrow 2H_2O \tag{3}$$

будет протекать реакция декарбонизации электролита:

$$\operatorname{CO}_3^2 + \operatorname{H}_2 - 2e^- \rightarrow \operatorname{CO}_2 + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}.$$
 (4)

Эксперименты показали, что последняя реакция идёт тем интенсивнее, чем выше плотность тока[1]. Преимущество этого метода в том, что в процессе очистки воздуха одновременно идёт выработка электроэнергии. Неудобен же этот способ тем, что здесь необходимо иметь постоянную продувку водорода, поскольку в водородной камере постоянно идёт накопление  $CO_2$ . Вместе с этим следует отметить, что этот способ с успехом может быть использован для периодической декарбонизации электролита в работающих ТЭ.

Второй способ заключается в использовании процессов, протекающих в так называемом кислородном электрохимическом насосе, когда на электроды в щелочном электролите, подаётся напряжение, при этом на катоде кислород поглощается по реакции (2), а на аноде он выделяется:

$$4OH^{-} - 4e^{-} = O_{2} + 2H_{2}O.$$
 (5)

Если же теперь в катодную камеру вместо кислорода подать воздух, то вместе с электрохимической реакцией (2) пойдёт реакция карбонизации электролита (1). На аноде же вместе с реакцией (5) начинается выделение  $CO_2$  по реакции:

$$2\text{CO}_3^{2^-} - 4\text{e}^- \to 2\text{CO}_2 + \text{O}_2.$$
 (6)

Поглощение и выделение CO<sub>2</sub> в таких условиях подтверждено экспериментально,

В проведённых к настоящему времени экспериментах общее время работы модуля-очистителя в режиме очистки воздуха от  $CO_2$  составило более 1000 ч, и в течение всего этого времени при поддержании оптимальных условий увлажнения воздуха, поступающего на очистку, модуль обеспечивал надёжную очистку воздуха от  $CO_2$ . На рис. 1 представлен один из этапов работы очистителя, заправленного щёлочью с концентрацией 7 моль/л. Отдельные выбросы значений по  $CO_2$  в воздухе, выходящем из катодной камеры, связаны с вариациями условий эксперимента и последующей настройкой оптимального режима.

Принципиальная схема работы батареи щелочных топливных элементов с использованием описанного выше способа очистки воздуха от CO<sub>2</sub> показана на рис. 2.



Рис. 1. Ток, содержание СО<sub>2</sub> и кислорода в воздухе, выходящем из катодных камер модуля с течением времени.



Рис. 2. Схема функционирования батареи щелочных топливных элементов с электрохимическим модулем очистки воздуха от CO<sub>2</sub>

Воздух, подаваемый в батарею щелочных топливных элементов (3), насыщаясь парами воды в увлажнителе (1), проходит через катодную полость электрохимического устройства (2), где  $CO_2$  взаимодействует со щелочным электролитом. При этом образуется карбонат калия, который растворяется в электролите, а воздух очищается от углекислого газа. Далее воздух, очищенный от  $CO_2$ , поступает в катодные камеры батареи топливных элементов (3). Выходящий из батареи воздух, обеднённый по кислороду, подаётся в анодную полость электрохимического устройства (2), где сдувает с анодов электрохимически выделившийся диоксид углерода в атмосферу. В качестве анодного газа в батарее топливных элементов (3) используется водород. В батарее водород насыщается парами воды и далее поступает во влагоотделитель (4), где вода конденсируется. Вентилятор (5) обеспечивает циркуляцию водорода в замкнутом контуре «батарея – влагоотделитель». Вода из влагоотделителя (4) подаётся в увлажнитель (1). В случае если вся вода, нарабатываемая батареей топливных элементов, удаляется с помощью воздуха, влагоотделитель должен быть переставлен на воздушную линию и вода из него – подаваться в увлажнитель. дулем очистки от CO<sub>2</sub>, работающем в режиме кислородного насоса, с системой удаления наработанной воды по первому варианту (по воздушному и водородному контурам) была опробована экспериментально, результаты представлены на рис. 3.

Такая схема совместной работы 6-элементной батареи щелочных матричных ТЭ совместно с мо-



Рис. 3. Результаты совместных испытаний модуля очистителя и 6-элементной батареи ТЭ

Следует отметить, что при отсутствии очистки от  $CO_2$  характеристики такой батареи на токе 40 А начинают резко ухудшаться уже через 1000 мин.

По нашему мнению, рассмотренный способ очистки воздуха от CO<sub>2</sub> может применяться для обеспечения непрерывной длительной устойчивой работы водородо-воздушных топливных элементов со щелочным электролитом в течение сотен и тысяч часов.

Поскольку содержание CO<sub>2</sub> в воздухе невелико (300 – 400 ppm) энергетические затраты на проведение такой очистки также не будут чрезмерными. Наши предварительные оценки по результатам проведённых экспериментов с учётом сопровождающего процесс очистки перетекания кислорода показывают, что энергетические затраты на этот процесс не будут превышать 4 % от полной электрохимической мощности батареи топливных элементов.

Опыт работы с электрохимическим генератором «Фотон» показал, что даже при работе на сравнительно чистых (баллонных) водороде и кислороде в электролите накапливается карбонат калия. В работе [2] показано, что через 5000 ч функционирования ~40 % КОН перешло в  $K_2CO_3$ . При этом напряжение каждого топливного элемента при плотности тока 220 мА/см<sup>2</sup> в среднем понизилось на ~130 мВ. Оказалось, что 75 % этой потери можно вернуть путём замены закарбонизованного электролита на чистый. Таким образом, при работе со щелочными топливными элементами опасность карбонизации электролита есть практически всегда, и поэтому необходим

метод периодической очистки батареи щелочных топливных элементов от карбонатов калия. Один из таких методов прямо вытекает из результатов экспериментов, описанных выше. Для проведения декарбонизации необходимо в кислородные камеры подать кислород, а водородные камеры продувать любым инертным газом, например азотом. При подаче на электроды соответствующего напряжения на катоде (кислородном электроде) начнётся поглощение кислорода по реакции (1), а на аноде (водородном электроде) – выделение СО<sub>2</sub> по реакции (4) и кислорода по реакции (5), причём такая очистка щёлочи от карбонатов может проводиться как на батарее с циркулирующим, так и на батарее с матричным электролитом. Возможность такой декарбонизации подтверждена экспериментально.

Внедрение предложенных способов очистки воздуха от углекислого газа позволяет утверждать, что матричные ЩТЭ в этом случае становятся полной альтернативой ТЭ с полимерной мембраной (ТЭПМ) практически во всех областях их применения.

Опыт работы УЭХК в этой области показывает, что все исходные материалы для разработки и производства щелочных ТЭ есть в России и не вызывает сомнений, что продолжение работ в этом направлении выведет наше государство на передовые позиции в мире в области создания ТЭ для водородной энергетики.

Следует отметить, что в настоящее время в нашем регионе (Свердловская область) уже сложилась работоспособная кооперация по разработке и изготовлению ЭХГ: УЭХК берёт на себя создание батареи ТЭ и общую компоновку ЭХГ; Уральский электромеханический завод (Росатом, Екатеринбург) имеет опыт разработки и изготовления приборов систем, обеспечивающих условия функционирования батареи ТЭ; систему автоматического управления ЭХГ готово взять на себя НПО «Автоматики» (Роскосмос, Екатеринбург).

В настоящее время УЭХК имеет всю оснастку и оформленные технологические процессы для изготовления ТЭ с рабочей площадью 176 см<sup>2</sup>, с помощью которых могут быть изготовлены батареи мощностью до 25 кВт, которыми может быть укомплектован электрохимический генератор (ЭХГ) мощностью до 100 кВт и энергоустановка мощностью до 0,5 МВт.

Начато изготовление оснастки для производства ТЭ с рабочей площадью 700 см<sup>2</sup>. Работоспособность многоэлементных сборок из таких ТЭ с характеристиками (плотность тока А/см<sup>2</sup> и напряжение), не отличающимися от характеристик ЭХГ «Фотон», подтверждена экспериментально. Такие ТЭ могут быть использованы для изготовления батарей мощностью до 150 кВт, ЭХГ мощностью до 300 кВт и энергоустановок мощностью в несколько МВт. Ситуация с полимерными ТЭ в настоящее время складывается следующим образом.

Работы в России по этому типу ТЭ ведутся практически полностью на импортных комплектующих [3], а это значит, что даже при положительных результатах этих разработок Россия по этому направлению водородной энергетики попадает в зависимость от зарубежных стран.

Кроме того, анализ публикаций показывает, что после бума 90-х годов прошлого века прогресса в области этих ТЭ практически нет.

Сравнивая ЩТЭ и ТЭПМ, по-видимому, следует считать, что наиболее объективно оценивает достижения в области полимерных ТЭ Министерство энергетики США (DOE), которое ежегодно выпускает обширный доклад по прогрессу в области полимерных ТЭ. Данные по достигнутому и прогнозируемому ресурсу, при испытании этих ТЭ в циклическом режиме, взятые из докладов DOE в разные годы говорят о том, что, несмотря на громкие заявления о перспективности этих ТЭ, их ресурс с 2001 года по 2007 год не превышает 1000 часов. Эти данные приведены в таблице 1.

Таблица	1.	Ресурс полимерных	ТЭ прі	и работе в	циклическом	режиме (	(по д	анным DOE):

				Дост	гигнутый ресур	с, ч
				Про	нозируемый ре	есурс, ч
	2001	2004	2005	2007	2009	2010
2001 [4]	1000		2000			5000
2004 [5]		1000	2000			5000
2005 [6]			1000			5000
2007 [7]				> 500*	2000*	

Самые свежие данные были опубликованы на семинаре по ТЭ в Сан Антонио (США) 15 октября 2007 г.; интересно, что здесь речь идет уже не о 1000 ч, а о ресурсе > 500 ч. Что это значит, наглядно видно из рис. 4 [8].

Здесь же можно отметить, что фирма Gore, один из крупнейших производителей мембраноэлектродных сборок для ПОМТЭ, в своём докладе фиксирует, что поставленные цели на сегодняшний день не достигнуты, и заявляет о необходимости постановки промежуточных целей [9].

На семинаре 2007 года в Сан Антонио был распространён очередной доклад DOE за 2007 г. Рис. 4 взят прямо из этого доклада. На одном графике рисунка показана цикличность нагрузки. На другом – снижение напряжения во времени для плотности тока 500 мА/см<sup>2</sup>. Испытания проведены в Аргоннской национальной лаборатории, являющейся центром по аттестации ТЭ для DOE. Из последнего графика наглядно видно, что после 800 часов испытаний наблюдается резкое снижение напряжения, свидетельствующее о выходе ТЭ из строя.

В докладе DOE за 2008 год данных по ресурсу многоэлементных сборок не приводится, а рассматриваются результаты НИР, в которых на единичном ТЭ был достигнут ресурс ~ 7 000 часов. Полимерная

мембрана, использованная в этом элементе, имела толщину ~ 30 мкм [10].

Обеспечение работоспособности многоэлементных сборок с мембранами такой толщины весьма сомнительно как с точки зрения прочности этих мембран, так и с точки зрения обеспечения идентичности условий их функционирования.

Возможность работы многоэлементных сборок щелочных ТЭ в циклическом режиме в течение 5000 часов подтверждена экспериментально.

Для сравнения на рис. 5 показано снижение напряжения щелочного матричного ТЭ при плотности тока 500 мА/см<sup>2</sup> в процессе испытаний по циклическому графику нагрузки, который приведён здесь же. Испытания проводились на ЭХГ «Фотон» при питании его водородом и кислородом, содержащими некоторое количество CO<sub>2</sub>, CO и CH<sub>4</sub>.

За 5 000 ч напряжение усреднённого ТЭ понизилось на ~130 мВ. 75 % этих потерь, как указывалось выше, было возвращено при перезаправке ЭХГ чистым электролитом.

Верхняя прямая линия аппроксимирует снижение напряжения щелочного матричного ЭХГ при работе на водороде и кислороде, не имеющих углеродсодержащих примесей.



Рис. 4. Результаты длительных испытаний многоэлементной сборки полимерных ТЭ

Таким образом, проведенное сравнение показывает, что прогресса в увеличении ресурса ЭХГ на ПОМТЭ нет уже в течение последних 8 лет, несмотря на огромные финансовые затраты (миллиарды долларов) и привлечение к разработкам большого количества ученых в различных странах мира. Щелочные же ТЭ показали свою надёжность в процессе длительной работы с ними как в США, так и в России, и с появлением энергетически малозатратных способов очистки воздуха от CO<sub>2</sub> становятся альтернативой полимерным ТЭ практически во всех областях их применения.



Рис. 5. Изменение напряжения БТЭ (ЩТЭ, 10 кВт) во времени при j=500 мА/см<sup>2</sup>

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Карбонизация и декарбонизация щелочных матричных топливных элементов / Д.Г. Кондратьев, В.И. Матрёнин, А.Т. Овчинников и др. Электрохимическая энергетика. 2009. №2.
- Доклад на первом Всероссийском семинаре по топливным элементам, г. Обнинск, 2003г.
- 3. В.Б.Аваков, И.К.Ландграф, Г.В.Кулаков, А.Р.Урусов Разработка и передача в производство серийной технологии изготовления энергетических установок на топ-

ливных элементах с твёрдополимерным электролитом для автономной (децентрализованной), резервной и аварийной энергетики // Доклад на II Международном симпозиуме по водородной энергетике, 1-2 ноября 2007г., г. Москва, Россия

- 4. Отчет министерства энергетики США (DOE), «Fuel Cell for Transportation». FY 2001 Progress Report.
- Hydrogen Fuel Cell & Infrastructure Technologies Program (Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan), January 2005. PP. 3-71.

- Hydrogen Fuel Cell & Infrastructure Technologies Program (Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan), January 21, 2006. P. 3.4-12.
- FY 2007 Progress Report for the DOE Hydrogen Program. U.S. DOE. 1000 Independence Avenue, S.W. Washington, D.C. 20585-0121, Approved by JoAnn Milliken, October 2007. PP.708-710.
- K.Wipke, S.Sprik, Y.Thomas, J.Kurtz, J.Garbak «Fuel Cell Vehicle Learning Demonstration: First-Generation Vehicle Results and Factors Affecting Fuel Cell Degration,

2007 Fuel Cell Seminar & Exposition, Abstracts for Oral Presentations. 2007. P. 124.

- 9. S.Cleghorn, J.Kolde, Gore's Development Path to a Commercial Automotive Fuel Cell Membrane Electrode Assembly, 2007 Fuel Cell Seminar & Exposition, Abstracts for Oral Presentations. 2007. P. 179.
- 10.Отчет министерства энергетики США (DOE), FY 2008 Progress Report for the DOE Hydrogen Program. U.S. DOE.

В.Д. Буров, А.А. Зайцева, Е.А. Захаренков, Е.А. Колодий, Н.В. Коровин, Ю.А. Славнов

Московский энергетический институт (технический университет), Россия

# ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ОСНОВЕ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ТВЕРДООКСИДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

#### АННОТАЦИЯ

Дан анализ различных схем гибридных электростанций на основе высокотемпературных топливных элементов и газовой турбины. Исследованы возможности использования в качестве топлива продуктов конверсии метана, древесины и отходов деревопереработки, биогаза.

#### введение

Энергоустановки на основе топливных элементов характеризуются высоким КПД и экологической безопасностью [1-5]. Особый интерес представляют энергоустановки (ЭУ) на основе топливных элементов с твердооксидным электролитом (ТОТЭ), так как они не требуют платиновых катализаторов, имеют высокий КПД, могут работать на различных видов топлива: природном газе, угле, биотопливе, оксиде углерода, возобновляемых видах топлива (древесине и ее отходах, биогазе и др.) (рис. 1).



Рис. 1. Использование различных видов топлива в установках на основе ТО ТЭ

В настоящем докладе обобщены результаты исследований МЭИ (ТУ) по разработке энергоустановок на основе ТОТЭ, в которых используются природный газ, биогаз и отходы лесной и деревообрабатывающей промышленности.

# 1. ЭНЕРГОУСТАНОВКИ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕ В КАЧЕСТВЕ ТОПЛИВА ПРОДУКТЫ КОН-ВЕРСИИ МЕТАНА

В ГибЭС протекает суммарная реакция

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O_{\Gamma}$$
. (1)

В ЭХГ природный газ подвергается конверсии. В ТЭ протекают токообразующие реакции

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O_{\Gamma},$$
 (2)  

$$2CO + O_2 = 2CO_2.$$
 (3)

В рассмотренных схемах ЭУ тепло высокотемпературного ТЭ используется в газотурбинной установке (ГТУ).

Авторами было разработано и проанализировано несколько типов технологических схем гибридных электростанций (ГибЭС), включающих электрохимические генераторы на основе ТОТЭ, системы получения водорода из метана и ГТУ.

Как показали результаты исследований, КПД ГибЭС возрастает с увеличением степени использования водорода на аноде, рабочей температуры и давления топлива и воздуха, при снижении плотности тока ТОТЭ и доли топлива, подаваемого в ГТУ (рис. 2).

## 1.1. ГибЭС с ТОТЭ, работающими при повышенном давлении

Схема электростанции, в которых топливные элементы работают под давлением, представлена на рис. 3.

Компрессор (К) сжимает воздух до давления в три-четыре атмосферы. После нагрева в рекуператоре (Р) сжатый воздух поступает в ЭХГ со стороны катода топливных элементов. На анод подается нагретое в подогревателе (П) топливо. В ТЭ проходит электрохимическая реакция и вырабатывается постоянный ток, который преобразуется в переменный посредствам инвертора (И). В результате электрохимической реакции выделяется тепло.

В топливных элементах реагирует от 70 до 90 % топлива. Оставшееся топливо после ЭХГ смешивается с частью отработанного воздуха в камере сжигания (КС) и дожигается, при этом температура газов повышается. Горячие газы расширяются в газовой турбине (ГТ), которая приводит в движение компрессор и электрогенератор (ЭГ). После турбины газы охлаждаются в рекуператоре.

При работе такой схемы ГибЭС горячие газы после ЭХГ и камеры сжигания направляются непосредственно в ГТУ. Повышение давления требуется для работы газотурбинного цикла и приводит к увеличению КПД топливных элементов. Такое повышение оправдано до давлений порядка 0,3 МПа, при дальнейшем его росте увеличение КПД ГибЭС замедляется, так как существенно возрастают энергозатраты на сжатие воздуха и топлива [6].

В табл. 1 приведены основные показатели ГТУ отечественного и иностранного производств.

венного и иностранного производств КПД, Тип ГТУ, Степень P<sub>эл</sub>, Т<sub>нт</sub>, °С Т<sub>кт</sub>, °С лвигателя сжатия % кВт ГТД ОР16, 7.0 958 555 1800 26,0 «Салют» Capstone 4.0 932 640 210 34.0 200C

Таблица 1. Основные показатели ГТУ отечест-

Выбранные установки имеют высокую температуру на выходе из газовой турбины, средний уровень степени сжатия в компрессоре и приемлемый уровень КПД. При расчете ГТУ в составе ГибЭС степень сжатия в компрессоре была понижена. Как следствие, мощность ГТУ в составе ГибЭС снизилась от полутора до двух раз по отношению к данным, приведенным в табл. 1.

Расчеты предложенной схемы проводились при следующих условиях работы:

- степень использования окислителя 0,30;
- расчетная температура наружного воздуха 288 К;
- потери тепла через стенки ЭХГ 1 %;
- КПД инвертора 91,5 %;

степень регенерации тепла в рекуператорах – 0,9.
 Результаты расчетов для схемы рис. 3 приведены в табл. 2.

Таблица 2.	Основные показатели для ГибЭС
с ГТУ тип	a «Capstone 200C»

Наименование пока- зателя	Размер- ность	Значение показателя			
Плотность тока	кА/м <sup>2</sup>	3,0	3,0	3,0	
КПД фарадеевский ТЭ, η <sub>F</sub>	%	70	85	90	
Доля расхода топли- ва в ЭХГ	%	96,3	88,1	85,8	
Доля расхода топли- ва в ГТУ	%	3,7	11,9	14,2	
Мощность ЭХГ	кВт	488	578	607	
Мощность ГТУ	кВт	202	203	203	
Общая мощность ГибЭУ	кВт	689	781	810	
КПД ГибЭС нетто	%	63,1	65,3	66,0	

## **1.2.** ГибЭС с ТОТЭ, работающими под давлением близким к атмосферному

ГибЭУ, в которой ТОТЭ работают при повышенном давлении (см. рис. 3), имеют высокий КПД (см. рис. 2, табл. 2), однако ресурс ТОТЭ, работающих при высоких давлениях, практически не изучен. Надежность работы ТОТЭ под давлением зависит от прочности керамических элементов, в том числе в местах ее соединения, и от надежности системы регулирования, величин давления в анодном и катодном пространствах. Сбой в системе автоматики приведет к разрушению керамики.

В ГибЭС с косвенным подогревом рабочего тела ГТУ топливные элементы работают при давле-



Рис. 2. График зависимости КПД ГибЭС от температуры для различных плотностей тока



Рис. 3. Схема ГибЭС с топливными элементами, работающими под давлением



Рис. 4. Схема ГибЭС с косвенным подогревом

ниях, близких к атмосферному. Схема такой ГибЭС представлена на рис. 4.

В газотурбинной части рабочим телом является только воздух, нагретый в рекуператоре. Теплоносителем являются газы, вышедшие из ЭХГ и догретые в камере сжигания.

В этом варианте схемы ГибЭС можно использовать ГТУ высокого давления с большим КПД.

Результаты расчетов для схемы рис. 4 приведены в табл. 3.

Наименование пока- зателя	Размер- ность	Значение показателя		
Плотность тока	кА/м <sup>2</sup>	3,0	3,0	3,0
КПД фарадеевский ТЭ, <sub>Я</sub>	%	70	85	90
Мощность ЭХГ	кВт	2800	3314	3476
Мощность ГТУ	кВт	1114	838	774
Общая мощность ГибЭУ	кВт	3895	4132	4229
КПД ГибЭУ нетто	%	57,5	61,0	62,5

Таблица 3. Основные показатели для ГибЭС с ГТД ОР16, «Салют»

Однако температура стенки рекуператора на входе продуктов реакции ЭХГ высокая, (рассмотрены варианты при изменении температур в пределах от 1023 до 1273 К). Такой рекуператор для изготовления требует специальных жаростойких материалов. С развитием технологий в будущем выбор схемы ГибЭС с косвенным подогревом может стать более предпочтительным, чем использование варианта работы ЭХГ под давлением.

# 1.3. ГибЭС с разделением рабочих циклов ЭХГ и ГТУ [7]

Одной из проблем ЭУ на основе ТОТЭ является регулирование мощности. Регулирование мощности ЭХГ можно осуществлять в довольно ограниченных пределах, т.к. керамика, из которой изготовляются топливные элементы, чувствительна к резким изменениям режимов работы.

Газотурбинные установки обладают высокой маневренностью. Таким образом, при разделении рабочих циклов ЭХГ и ГТУ имеется возможность покрытия пиковых нагрузок за счет увеличения мощности только ГТУ.

Отличие работы этой схемы заключается в том, что после камеры сжигания ЭХГ горячие газы последовательно охлаждаются в двух теплообменниках, подогревая сначала воздух в цикле ГТУ, потом - воздух и природный газ, поступающие в ЭХГ.

Воздух газотурбинной установки, сжатый в компрессоре, нагревается в двух рекуператорах (см. рис. 5). В первом теплом газов, отходящих от газовой турбины, а во втором - теплом отработанных газов электрохимического генератора. Нагретый воздух поступает в камеру сжигания ГТУ. Подача топлива регулируется в зависимости от мощности ГТУ.



Рис. 5. Схема Гиб<br/>ЭС с разделением рабочего тела ГТУ и ЭХГ

Когда ГибЭС работает в стационарном режиме, рабочим телом в ГТУ является только воздух, подогреваемый теплом отработанных газов ЭХГ.

При такой схеме работы мощность ГибЭС может быть увеличена на 25 % по отношению к стационарному режиму.

# 2. ЭНЕРГОУСТАНОВКИ, РАБОТАЮЩИЕ НА ДРЕВЕСИНЕ И НА ОТХОДАХ ЛЕСНОЙ И ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Имеется несколько схем газификации древесных отходов. Как показали наши исследования, для получения газов с высоким содержанием водорода наиболее целесообразно применять пароводяную или углекислотную конверсию. Для ее проведения следует использовать высокопотенциальное тепло, генерируемое в ТОТЭ. Считаем, что в древесине содержится приблизительно 70 % циллюлозы и 30 % лигнина, что соответствует химической формуле  $C_{21}H_{30}O_{15}$ .

Для расчетов выбрана паровая конверсия, протекающая по уравнению реакции

$$C_{21}H_{30}O_{15} + 6H_2O_r = 21CO + 21H_2.$$
(4)

Помимо большого процента содержания H<sub>2</sub> в газе, использование пара обеспечивает малый процент смоляных примесей в пиролизном газе и его относительно высокую теплотворную способность.

Схема ЭУ представлена на рис. 6. На начальной стадии топливо подсушивается и сортируется в системе подготовки щепы (СПЩ), после чего подается в газификатор (Г). В процессе газификации древесная биомасса нагревается до температуры 850 °С при подаче пара. Полученный синтез-газ (состоящий из H<sub>2</sub> CO, CO<sub>2</sub> и др.) отделяется и охлаждается, отдавая тепло для подогрева воздуха, направляемого в ЭХГ.

Газы проходят систему очистки топлива (СОТ) и поступают в рекуператор, где нагреваются до температуры 400 °C. Далее синтез-газ поступает в электрохимический генератор.

Воздух в двух теплообменниках нагревается сначала теплом синтез-газа, затем продуктов реакции ЭХГ.

Как показали расчеты, КПД ЭУ на основе ТОТЭ, работающей на древесине и отходах деревообработки, может достигать 45 %.

# 3. ЭНЕРГОУСТАНОВКИ, РАБОТАЮЩИЕ НА БИОГАЗЕ

В последние годы во многих странах растет интерес к использованию биогаза, получаемого из отходов сельскохозяйственного производства, сточных вод и других возобновляемых источников. Так, за последние 10 лет количество установок для получения и использования биогаза возросло более чем в 20 раз.

Биогаз может быть использован в ЭУ на основе ТОТЭ. Схема установки аналогична той, которая изображена на рис. 6, только вместо газификатора в нее будет входить реактор для получения биогаза с системой подготовки сырья.



Рис. 6. Схема ЭУ, использующей в качестве топлива древесину и отходы деревопереработки Как показали расчеты, КПД таких ЭУ может достигать 40 %. Наряду с энергосбережением при использовании биогаза в ЭУ на основе ТОТЭ решаются экологические проблемы. Получение биогаза из отходов сельскохозяйственного производства является экологически чистым процессом. Это в значительной мере улучшает экологическую обстановку на фермах, других сельскохозяйственных предприятиях и полях орошения.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение энергоустановок на основе ТОТЭ обеспечивает энергосбережение за счет повышения КПД ЭУ и использования возобновляемых ресурсов топлива, включая древесину, отходы деревообработки и биогаз. Замена тепловых электрических станций на ЭУ на основе ТОТЭ улучшит экологическую обстановку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Коровин Н.В.** Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М: Изд-во МЭИ. 2005. – 280 с.

2. Буров В.Д., Коровин Н.В., Седлов А.С., Славнов Ю.А. Определение энергетической эффективности гибридной электростанции с высокотемпературным топливным элементом // Труды Международного симпозиума по водородной энергетике. МЭИ, 1-2 нояб. 2005 г. С. 16-19.

3. Коровин Н.В., Славнов Ю.А. Расчет КПД гибридной электростанции с высокотемпературными топливными элементами / Электрохимическая энергетика. 2005. Т.5. №4. С. 235-240.

4. Буров В.Д., Коровин Н.В., Седлов А.С., Славнов Ю.А. Расчет коэффициента полезного действия гибридной электростанции с высокотемпературным топливным элементом // Теплоэнергетика. 2007. №2. С. 49–53.

5. Коровин Н.В., Славнов Ю.А. Комбинированные энергоустановки на основе топливных элементов с твердым оксидным электролитом // Труды II Международного симпозиума по водородной энергетике. МЭИ, 1-2 нояб. 2007 г.

6. **Pressurized** Solid Oxide Fuel Cell/Gaz Turbine Power System Final Report. Siemens Westingouse Power Corporation. February, 2000.

7. Коровин Н.В., Колодий Е.А., Славнов Ю.А., Захаренков Е.А. Патент на полезную модель №84629 опубл. 10.07.2009, МПК Н01М8/12.

# В.Д. Буров, Е.А. Захаренков

Московский энергетический институт (технический университет), Россия

# АНАЛИЗ СХЕМ И ПАРАМЕТРОВ ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ НА ОСНОВЕ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

# АННОТАЦИЯ

В докладе представлены основные результаты работы по исследованию схем и параметров гибридных электростанций на основе топливных элементов и газотурбинных установок. Показаны особенности работы ГибЭС в режимах и результаты оценки экономической эффективности данных установок.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В условиях роста цен на топливо энергетика обращается к все более экономичным технологиям производства электроэнергии. В большой энергетике активно внедряют ПГУ с электрическим КПД до 60 %, проектируются угольные станции на суперсверхкритические параметры с КПД до 45 %. Опыт западных стран показывает, что в рыночных условиях невозможно добиться устойчивого энергоснабжения при существовании энергосистемы с преимущественно мощными энергоустановками. Наравне с большой должна развиваться малая энергетика.

Предлагаемые производителями энергетические установки малой мощности сегодня не могут похвастаться высокой экономичностью: ГПА и дизельные установки – 30-45 %, микротурбины – 25-35 %.

Значительно повысить эффективность выработки электроэнергии на органическом топливе возможно с применением гибридных электростанций (ГибЭС) на основе топливных элементов (ТЭ) и газотурбинных установок (ГТУ). КПД по выработке электроэнергии этой технологии может достигать более 70 % [1-4]. Для ближайшего будущего данные установки можно рассматривать в диапазоне мощностей от 200 кВт до 10 МВт. При этом в перспективе есть потенциал увеличения мощности для использования в большой энергетике. В мире крупные производители энергетического оборудования уже продемонстрировали первые установки мощностью до 1 МВт. Однако эти установки не оптимизированы - производители ставили задачи лишь доказать возможность работы такого оборудования.

Учитывая новизну технологии, можно сказать, что на сегодня параметры тепловых схем ГибЭС не оптимизированы и не выбрана конфигурация схем. В связи с этим авторами были поставлены задачи выбора тепловых схем ГибЭС и оптимизация их параметров с созданием необходимых методик расчета.

## 2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В работе проведена разработка методики расчета тепловых схем и показателей тепловой экономичности гибридных электростанций. Выявлен достаточно сложный характер расчетного алгоритма. Характеристики топливных элементов и газотурбинных установок сильно взаимозависят друг от друга, что усложняет расчеты тепловых схем ГибЭС и подразумевает комплексный подход при учете показателей в тепловой схеме. Исходя из этого была построена основная структура алгоритма расчета и разработан собственно алгоритм, характеризующийся значительным количеством вложенных итерационных вычислений на уровне основных элементов.

Предложенный алгоритм применим к балансовым и поверочным (режимным) расчетам сложных схем ГибЭС. В работе определены основные стадии расчета и даны рекомендации по расчету отдельных элементов тепловой схемы ГибЭС, а также затрат электрической энергии на собственные нужды.

На основе предложенного алгоритма создана компьютерная модель с применением современного программного обеспечения. Электрохимический генератор (ЭХГ) замоделирован на базе «MS Excel», а газотурбинная установка, теплообменники и сама тепловая схема реализована в программной среде «Thermoflex» [5].

# 3. ИССЛЕДОВАНИЯ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

## 3.1. Выбор тепловой схемы и оптимизация параметоров ГТУ

Для исследований выбраны твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), так как они имеют наибольший потенциал применения в гибридных электростанциях по сравнению с другими типами топливных элементов.

В работе было рассмотрено множество вариантов схем ГибЭС. Среди них выбраны пять наиболее перспективных. Они включают исполнение топливных элементов, работающих как с атмосферным, так и с повышенным давлением, схемы с рециркуляцией катодных газов, промежуточным охлаждением воздуха в компрессоре и двух ступеней давления топливных элементов. Было проведено расчетное сравнение выбранных тепловых схем гибридных электростанций. Выполнена оптимизация степени сжатия воздуха в компрессоре ГТУ ГибЭС, а также исследовано влияние параметров схемы ГибЭС на тепловую экономичность и оптимальное значение степени повышения давления в компрессоре. В качестве прототипа для расчета приняты вольт-амперные характеристики (BAX) топливных элементов компании «Siemens Westinghouse Power Generation», а при исполнении электрохимического генератора взята за основу конструкция, разработанная японской компанией «Mitsubishi Heavy Industries». Основные параметры газотурбинной установки и другого оборудования обоснованы в работе и были выбраны как наиболее соответствующие технологическому развитию на сегодняшний день.

По итогам сравнительных расчетов наиболее высоким соотношением КПД по выработке электроэнергии и конструктивной реализуемостью авторами определена схема, изображенная на рис. 1. Для дальнейших исследований использована именно данная тепловая схема ГибЭС.



Рис. 1. Тепловая схема ГибЭС с топливными элементами, работающими под давлением

В работе проведена оптимизация степени повышения давления воздуха в компрессоре ГТУ. При этом в качестве критерия оптимизации был выбран электрический КПД нетто. Расчет был проведен для следующих условий: плотность тока – 250 мА/см<sup>2</sup>, степень использования топлива в ТЭ – 85 %, КПД компрессора и турбины соответственно – 87 и 88 %, степень регенерации – 0,9. Степень повышения давления в компрессоре ГТУ имеет четкий оптимум. Для принятых базовых условий этот показатель имеет оптимальное значение, равное 2,9.

Кроме того, в работе также исследованы степени влияния параметров схемы ГибЭС на тепловую экономичность и оптимальное значение степени повышения давления в компрессоре. Исследовалось влияние температуры наружного воздуха, плотности тока ТЭ, степени использования топлива в ТЭ, степени регенерации, КПД компрессора и турбины.

По итогам выполненных исследований сформулированы общие требования к параметрам и особенностям ГТУ в составе ГибЭС:

– степень повышения давления компрессора ГТУ должна находиться в диапазоне 2,5-5;

- температура газов на выходе из газовой турбины должна составлять 600-750 °С;

– тепловая схема ГибЭС подразумевает наличие рекуператора с температурой стенки 500-950 °C;

 требуются специальные камеры сгорания ГТУ для сжигания низкокалорийного топлива непрореагировавшего в ТЭ;

– мощность газотурбинных установок должна находиться в пределах 5 МВт.

## 3.2. Режимные исследования

На основе вышеописанных требований выполнен анализ рынка представленных на сегодняшний день газотурбинных установок мощностью до 5 МВт на предмет возможности использования их в схемах ГибЭС. Среди рассмотренных ГТУ выбрана как наиболее подходящая по характеристикам установка компании Capstone.

В работе было проведено расчетное исследование режимов ГибЭС с применением существующего оборудования. Исследуемая установка состояла из электрохимического генератора определенной конструкции и набора блоков топливных элементов. В модели использована ГТУ типа Capstone 1000С. Для этой ГТУ по данным производителя были построены характеристики компрессора и турбины. Учитывая текущие технологические трудности работы ТЭ с большими температурными колебаниями, изменение нагрузки ЭХГ было принято не более 15 % от максимального значения, а большие отклонения мощности проводились за счет регулирования нагрузки ГТУ. В итоге, нагрузка всей ГибЭС изменялась в диапазоне от 70 до 100 %.

Полученный график зависимости электрического КПД ГибЭС представлен на рис. 2.



Рис. 2. Электрический КПД нетто в зависимости от нагрузки ГибЭС

От 70 до 88 % нагрузка менялась за счет изменения одновременно мощности ЭХГ и ГТУ (увеличения подачи воздуха через компрессор и топлива в ЭХГ). Дальнейший рост нагрузки до 100 % осуществлялся за счет подвода дополнительного топлива в камеру сгорания ГТУ с увеличением расхода воздуха через компрессор и открытием байпаса ЭХГ (см. рис. 1,3,4). Увеличение мощности за счет ЭХГ ведет к плавному изменению КПД ГибЭС (70-88 %) примерно на 2 % (повышение), а рост мощности за счет ГТУ (88-100 %) снижает КПД на 5 %.



Рис. 3. Доля расхода топлива в камеру сжигания ГТУ в зависимости от нагрузки ГибЭС



Рис. 4. Расходы воздуха через компрессор ГТУ и ЭХГ в зависимости от нагрузки ГибЭС

При этом доля мощности газотурбинной установки менялась от 16 до 28 % (рис. 5).



Рис. 5. Соотношение мощности ЭХГ и ГТУ в зависимости от нагрузки ГибЭС

В результате можно заключить, что нагрузку 88 % для данной установки можно принять номинальной и самой эффективной. Таким образом, выбор номинального режима может значительно влиять на эффективность работы ГибЭС.

# 4. ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИБЭС

В заключительной части работы проведена оценка экономической эффективности строительства ГибЭС на основе технически осуществимого на сегодняшний день оборудования и актуальных финансово-экономических условий. Для этого проведена оценка стоимости строительства и эксплуатационных затрат в течение срока службы ГибЭС. С учетом текущих цен на топливные элементы и исследований, проведенных рядом иностранных компаний, удельная стоимость установки принята 2500 \$/кВт. Основные технико-экономические параметры ГибЭС, принятые в расчетах, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные технико-экономические показатели ГибЭС

Основные параметры	Значение
Электрическая мощность установки, кВт	2x3500
Число часов использования ном. мощно- сти, ч	8000
Замена батарей топливных элементов, ч	40000
Годовой отпуск электроэнергии, тыс. кВт·ч	56000
Удельный расход условного топлива, г у.т./(кВт·ч)	196
Годовой расход топлива, тыс. м <sup>3</sup> /год	8978

Расчеты выполнены в прогнозных ценах (с учетом инфляции) по «Сценарным условиям развития электроэнергетики Российской Федерации на 2009-2020 годы». Ставка дисконтирования принята на уровне 13 %. Налоговое окружение соответствует четвертому кварталу 2008 г. В этих условиях были определены основные интегральные показатели эффективности инвестиций.

Анализ полученных результатов указывает, что ГибЭС могут быть экономически эффективными и конкурентоспособными с другими технологиями производства электроэнергии в рассмотренных условиях.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГибЭС - гибридная электростанция

- ГПА газопоршневой агрегат
- ГТУ газотурбинная установка
- ПГУ парогазовая установка

ЭХГ - электрохимический генератор

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М.: Издательство МЭИ. 2005. 280 с.
- Определение энергетической эффективности гибридной электростанции с высокотемпературным топливным элементом / В.Д. Буров, Н.В. Коровин, А.С. Седлов, Ю.А. Славнов // Тр. 1-го Международного симпозиума по водородной энергетике. МЭИ, 1—2 нояб. М.: Издательство МЭИ, 2005. С. 16—19.
- Singhal S.C., Kendall K. High-temperature solid oxide fuel cell: fundamentals, design and applications. Imprint: Elsevier advanced technology. 2003. P. 430.
- Лялин Д.А., Ольховский Г. Г. Подходы к проектированию энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов // Электрические станции. 2006. С. 43—46.
- 5..Захаренков Е.А., Буров В.Д. Тепловые схемы гибридных электростанций и методика их расчета. // Вестник МЭИ. 2009. №2. С. 20-27.

# Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов

Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

# ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ АТОМОВ ПЛАТИНЫ НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ

#### АННОТАЦИЯ

Методами циклической вольтамперметрии исследовано влияние различных матриц - носителей на поверхностную и массовую каталитическую активность платины в реакции электроокисления метанола. Каталитические слои платины на углеродных нанотрубках (УНТ) и кремнии формировали путем электрохимического осаждения. Слои, содержащие Е-ТЕК, для исследования формировали на углеродной бумаге намазыванием каталитических «чернил». Показано, что поверхностная каталитическая активность платины на кремнии в 2,6 раза выше, чем на E-TEK. Массовая активность Pt/УНТ в 1,6 раза выше, чем у Е-ТЕК. Сделано предположение, что возникновение зарядов на границе Pt/полупроводник за счет перераспределения электронов способствует поляризации молекул реагентов и снижению энергии активации электрохимической реакции.

# 1. ВВЕДЕНИЕ

Эффективность катализа в топливных элементах (ТЭ) способствует не только снижению загрузки платины и платиновых металлов, но и позволяет получить лучшие характеристики работы ТЭ (удельную мощность, объем, массогабаритные параметры).

В литературе рассматривается влияние разных носителей на каталитическую активность металлических частиц катализатора. Например, в [1] теоретически рассматривается механизм взаимодействия наночастиц металла с полупроводниковым носителем. Сделано предположение об увеличении каталитической активности нанометаллических частиц, находящихся на полупроводнике за счет возникновения электрического поля большой напряженности на границе полупроводник/металл.

В представляемой работе изучена возможность увеличения поверхностной каталитической активности платины за счет использования различных носителей - кремния и углеродных нанотрубок (УНТ).

# 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1. Приготовление образцов

В настоящей работе в качестве матриц-носителей изучены кристаллический кремний типа КДБ-20, тайваньские многостенные углеродные нанотрубки типа MWCNT и углеродная сажа (Е-TEK, 20 % Pt).

Образцы каталитических слоев на основе Е-ТЕК и УНТ готовили следующим образом. Смешивали

порошок Е-ТЕК с изопропанолом, 5 %-ным водноэтанольным раствором нафиона и подвергали ультразвуковому воздействию (40 кГц) в течение 30-40 мин с целью гомогенизации. Затем кисточкой намазывали на углеродную бумагу типа Тогау TGPH-060 (в случае УНТ – на графлекс), находящуюся при температуре ~ 80 °С и высушивали. Содержание нафиона в полученном слое по закладке составляло около 20 %. Каталитический слой с УНТ в дальнейшем платинировали.

Образец кремниевой пластины, ориентированной в плоскости (100), перед платинированием шлифовали алмазной пастой № 7, так как на полированной поверхности кремния платина не удерживалась.

Платинирование проводили в электрохимической ячейке, изображенной на рис. 1.



Рис. 1. Трехэлектродная электрохимическая ячейка

Кремниевый образец УНТ на графлексе помещали на шайбу из нержавеющей стали, зажимали при помощи резиновой прокладки и фторопластового вкладыша на резьбе и использовали в качестве рабочего электрода, в качестве вспомогательного электрода использовали платинированную платиновую проволочку. Электрический контакт на образце на углеродной бумаге с Е-ТЕК осуществляли путем прижима платиновой проволочки. Разность потенциалов между рабочим электродом и электролитом определяли при помощи хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве раствора электролита использовали водный раствор 0,5 М по H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 М по CH<sub>3</sub>OH, содержащий 50 мкг/см<sup>3</sup> Pt в виде H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]. В качестве управляющего прибора использовали потенциостат типа IPC-Pro. Платинирование проводили в циклическом режиме при циклировании в области

потенциалов -150 – +300 мВ со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с. Циклический режим выбран для того, чтобы ионы платины успевали диффундировать внутрь пор матрицы-носителя.

## 2.2. Проведение измерений

Электрокаталитическую активность платины (поверхностную и массовую) определяли с использованием метода циклической вольтамперметрии (ЦВА) в среде 0,5 М по  $H_2SO_4$ , 1 М по  $CH_3OH$  [2]. После снятия ЦВА платину из образцов растворяли и определяли ее общее содержание фотометрически по желтой окраске комплекса со  $SnCl_2$  в слабокислой среде HCl [3]. Поверхностную каталитическую активность (ПКА) вычисляли по формуле

$$\Pi KA = \frac{I_{\max}}{G_s} \,. \tag{1}$$

где *I*<sub>max</sub> – максимальный ток окисления метанола, мА;

*G*<sub>s</sub> – масса поверхностных атомов платины, мкг.

Массовую каталитическую активность (МКА) вычисляли по формуле

$$MKA = \frac{I_{\max}}{G},$$
 (2)

где  $I_{\max}$  – максимальный ток окисления метанола, мА;

*G*-масса платины в образце, мкг.

# 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При снятии ЦВА чистых углеродных нанотрубок без платины были замечены пики окисления метанола при характерных потенциалах (рис. 2). На рисунке пики окисления метанола видны как на прямой, так и на обратной ветви вольтамперграмм.

При анализе зависимости максимального тока окисления метанола от квадратного корня скорости развертки потенциала обнаружилось, что зависимость имеет линейный характер, что свидетельствует об ограничении скорости реакции процессами массопереноса [4] (рис. 3,a). Потенциал максимального тока окисления при изменении скорости циклирования в интервале 10-100 мВ/с практически не меняется и находится вблизи 700 мВ (см. рис. 3, $\delta$ ).

На циклических вольтамперграммах (см. рис. 2) отсутствуют характерные для платины токи десорбции водорода, что еще раз свидетельствует об отсутствии платины в образцах. Интересный факт наличия электрокаталитической активности УНТ в реакции электроокисления метанола в кислой среде может быть объяснен несколькими причинами. Вопервых, в литературе в ряде работ [5] отмечается электрокаталитическая активность слоев с УНТ в различных электрохимических реакциях. Их активность может быть связана с формой самих трубок, с наличием участков с большой кривизной на концах трубок, на которых напряженность электрического поля может быть достаточно высокой. Во-вторых, при изготовлении самих трубок в них, как правило, остаются примеси металлических катализаторов. Не исключено, что они могут давать вклад в электроокисление метанола.



Рис. 2. Циклические вольтамперграммы углеродных нанотрубок без платины при разных скоростях развертки потенциала: *a* — 30 мВ/с; *б* — 50 мВ/с; *в* — 100 мВ/с

Использованные в работе УНТ по результатам дифференциально-термического анализа содержали доли процента примеси катализатора.

Исходя из замеченной электрокаталитической активности матрицы чистых углеродных нанотрубок для понимания роли морфологии каталитического слоя в электрокатализе было проведено платинирование этих трубок и изучена электрокаталитическая активность полученного материала. ЦВА полученного образца показаны на рис. 4. Ток электроокисления метанола на электрохимически платинированных УНТ значительно вырос. Зависимость силы тока от квадратного корня из





Рис.3. Зависимости: *а* — максимального тока окисления метанола от квадратного корня скорости развертки потенциала; *б* — потенциала максимального тока окисления метанола от скорости развертки



Рис. 4. Циклические вольтамперграммы углеродных нанотрубок с платиной при разных скоростях развертки потенциала: *a* — 30 мВ/с; *б* — 50 мВ/с; *в* — 100 мВ/с

скорости развертки потенциала также носит линейный характер (выпадает первая точка при скорости развертки потенциала 10 мВ/с) (рис. 5,*a*). Потенциал окисления метанола (рис. 5, $\delta$ ) также находится около 700 мВ и практически не меняется с изменением скорости развертки.

Для оценки роли нанотрубок в качестве носителя платины было проведено сравнение с коммерческим катализатором E-TEK.





Рис. 5. Зависимости: *а* — максимального тока окисления метанола от квадратного корня скорости развертки потенциала; *б* — потенциала максимального тока окисления метанола от скорости развертки

в)

б)

a)

Оказалось, что массовая электрокаталитическая активность платины на УНТ в 1,6 раза выше, чем у Е-ТЕК. Образцы электрохимически платинированного кремния также были исследованы методом ЦВА.

В таблице сведены полученные результаты.						
Таблица.	Сводные	данные	по	ЦВА	исследованных	
каталитических систем						

Образец	Поверхностная	Массовая	
	активность Pt,	активность Pt,	
	мА/мкг	мА/мкг	
E-TEK	1,6	0,082	
Pt/Si	4,1	0,033	
Pt/YHT	Пик десорбции	0,13	
	Н не виден		

Матрица кремния как носитель платины интересна исходя из предположения, высказанного, например, в [1] о влиянии на скорость каталитических реакций электрического поля большой напряженности, возникающего на границе платиновая частица/полупроводник за счет перераспределения электронов между металлом и полупроводником и нанометрового размера платиновых частиц. Такое поле, возникающее на границе раздела фаз (металл/полупроводник) должно способствовать поляризации молекул метанола.

Из таблицы видно, что поверхностная электроактивность платины на кремнии в 2,6 раза выше, чем на углеродной саже (Е-ТЕК), в случае УНТ поверхностную активность платины определить не удалось. Массовая активность Pt/УНТ в 1,6 раза выше, чем у Е-ТЕК. Таким образом, сделанное предположение об усилении каталитических свойств Pt/Si и Pt/УНТ подтверждается экспериментальными данными. При циклировании образца Pt/Si активность платины вначале возрастает, вероятно, из-за очистки поверхности платины от адсорбированных примесей, а потом уменьшается, что можно связать с окислением кремния и деградацией поверхности катализатора.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрокаталитической активности платины на различных носителях. Установлено, что Pt/Si обладает более высокой поверхностной электрокаталитической активностью по сравнению с платиной на углеродной саже (E-TEK). Сделано предположение, что возникновение зарядов на границе Pt/полупроводник за счет перераспределения электронов способствует поляризации молекул реагентов и снижению энергии активации электрохимической реакции. Массовая электрокаталитическая активность платины на УНТ оказалась выше, чем на кремнии и на углеродной саже (E-TEK). Высокую активность платины на УНТ можно объяснить особенностью строения УНТ, заключающуюся в наличии концов с большой кривизной поверхности, которая способствуют высокой напряженности электрического поля и также облегчает поляризацию молекул.

Работа выполнена при поддержке ФАНИ ГК № 02.740.11.0051 по теме: «Твердополимерные топливные элементы с повышенной удельной мощностью на основе высокоэффективных композитных нанокатализаторов» в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, научно-исследовательские работы по лоту 13 «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области водородной энергетики», программы РАН П-03 «Квантовая физика конденсированных сред».

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЦВА – циклическая вольтамперметрия

- УНТ углеродные нанотрубки
- ТЭ топливные элементы
- ПКА поверхностная каталитическая активность
- МКА массовая каталитическая активность
- I сила тока, мА
- Е электрический потенциал, мВ
- v скорость развертки потенциала, мВ/с

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Leonid I. Trakhtenberg (Editor), Sheng H. Lin (Editor), Olusegun J. Ilegbusi (Editor), Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces, Volume 34 (Thin Films and Nanostructures), Academic Press, 2007. 804 pages.
- 2. Дамаскин Б. Б. Практикум по электрохимии. М.: Высшая школа, 1991. С. 198
- 3. Нечитайлов А.А., Астрова Е.В. Методы комплексной аттестации электродов на основе пористого кремния для топливных элементов // Альтернативная энергетика и экология. 2007. №2. С. 66-71
- Gosser D.K. Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms, VCH Publishers, Inc., 1994, 155 p.
- 5. Кривенко А.Г., Комарова Н.С. Инжекция электронов при умеренных катодных потенциалах из наноструктурированных углеродных электродов // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 10. С. 1–5.

# С.А. Григорьев, В.И. Порембский, В.Н. Фатеев ФГУ РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

# РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ ОБРАТИМОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

## АННОТАЦИЯ

В данном докладе представлены результаты исследований и оптимизации обратимой электрохимической системы с твердым полимерным электролитом, полученные ФГУ РНЦ «Курчатовский институт». Исследования включали в себя разработку математической модели обратимого элемента, а также экспериментальную часть. С использованием результатов исследований изготовлен и испытан обратимый электрохимический модуль с электрической мощностью 1.5 и 0.5 кВт в режиме электролизера воды и топливного элемента соответственно.

#### введение

Разработка и внедрение экологически чистых и энергетически эффективных технологий, связанных с использованием возобновляемых источников энергии, является сегодня одним из приоритетных направлений развития энергетики. В связи с этим большие перспективы имеют обратимые электрохимические системы с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), позволяющие циклически осуществлять прямое и обратное преобразование электрической энергии в химическую [1]. Такие системы попеременно работают то в режиме электролизера воды для получения водорода и кислорода, то в режиме топливного элемента для производства электрической и тепловой энергии. Помимо децентрализованной энергетики, обратимые электрохимические системы с ТПЭ могут быть востребованы на электростанциях (в первую очередь, атомных) для сглаживания неравномерности энергопотребления. Кроме того, обратимые элементы могут применяться на транспорте, в подводных и космических аппаратах, авиации и т.п.

В данном докладе представлены результаты исследований и оптимизации обратимой электрохимической системы с ТПЭ, полученные ФГУ РНЦ «Курчатовский институт». В основу положена схема, при которой электроды не меняют своих окислительно-восстановительных функций (рис. 1, Б). Исследования включали в себя разработку математической модели обратимого элемента, а также экспериментальную часть. С использованием результатов исследований изготовлен и испытан обратимый электрохимический модуль с электрической мощностью 1.5 и 0.5 кВт в режиме электролизера воды и топливного элемента соответственно.

#### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Разработан вариант агломератной модели каталитических слоев обратимого элемента (рис. 2). Отличие данной модели от разработанных ранее



Рис. 1. Возможные схемы организации работы обратимого элемента и электрохимические реакции, протекающие на электродах: **А** — химически обратимые электроды; **Б** — электроды, не меняющие своих окислительно-восстановительных функций при переключении режима работы элемента



Рис. 2. Агломератная структура каталитического слоя [2]

состоит в учете влияния пленки полимерного электролита на поверхности агломерата на процессы в электрокаталитическом слое. Модель учитывает особенности двухфазного транспорта внутри агломератов каталитических слоев. На основании базовых уравнений Стефана – Максвелла выведены уравнения диффузии для трехкомпонентной газовой смеси в газодиффузионных слоях обратимого элемента. Проведен вывод уравнений двухфазного переноса жидкой и газовой фазы в газодиффузионных слоях обратимого элемента.

Показано, что в различных режимах работы обратимого элемента лимитирующими рабочий ток являются разные области и процесс оптимизации для разных режимов практически независим. На основании строгого численного анализа структуры катодного и анодного каталитического слоя получены данные по минимальным активационным потерям в каталитических слоях обратимого элемента в зависимости от плотности рабочего тока и содержания полимерного электролита. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что приемлемым является содержание полимера в анодном каталитическом слое 10 %, в катодном каталитическом слое 30 % при средней плотности тока 1·10<sup>4</sup> А/м<sup>2</sup> и содержании иридия и платины в слоях  $1 \text{ MF/cm}^2$ .

Установлено, что оптимальное содержание полимерного электролита в катодном каталитическом слое обратимого элемента в режиме источника тока равно 20% масс. При содержании платины 1 мг/см<sup>2</sup> величина потенциальных потерь равна 0.43 В. Оптимальное содержание полимерного электролита в анодном каталитическом слое обратимого элемента в режиме электролизера равна 8% масс. При содержании иридия 2 мг/см<sup>2</sup> величина потенциальных потерь равна 0.44 В. Результаты по оптимизации каталитических слоев представлены на рис. 3 и 4.

Проанализированы характерные процессы роста и отрыва газовых пузырей на границе газодиффузионный слой – проточные каналы, определяющие граничные условия для уравнений двухфазного переноса. Показано, что величина скорости воды в проточных каналах оказывает существенное влияние на долю объема газовой фазы в газодиффузионных слоях



Рис. 3. Зависимость потерь потенциала в катодном каталитическом слое обратимого элемента в режиме источника тока от содержания платины и полимерного электролита



Рис. 4. Зависимость потерь потенциала в анодном каталитическом слое обратимого элемента в режиме электролизера от содержания иридия и полимерного электролита

и эффективность электролиза. Предположительно наибольшей эффективностью обладает система с естественно-конвективным транспортом воды (газ лифт). Однако охлаждение модуля требует использования принудительной подачи воды. Это приводит к уменьшению доли объема газовой фазы в коллекторах тока и эффективности электролиза за счет уменьшения увлажненности полимерного электролита в каталитических слоях и в мембране.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью оптимизации анодной электрокаталитической композиции были измерены вольтамперные характеристики обратимого элемента с различным соотношением Pt и Ir на аноде. Катализаторы были синтезированы согласно методике, подробно описанной в [3].

Анодная и катодная каталитические композиции наносились на мембрану методом распыления. Перед нанесением каталитической композиции проводилась предварительная обработка мембран с использованием 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и бидистилированной воды для удаления различных примесей.

В качестве анодного катализатора для электролизера использовался Ir (1.5 мг/см<sup>2</sup>), на катоде электролизера - Pt40/Vulcan XC-72 (0.5 мг/см<sup>2</sup> платины). В топливном элементе на аноде и катоде был применен электрокатализатор Pt40/Vulcan XC-72, однако катодный катализатор был гидрофобизирован фторопластом Ф4-МД (10% масс.); расход платины в обоих случаях 0.5 мг/см<sup>2</sup>. На анод обратимого элемента были нанесены различные электрокаталитические композиции на основе  $Ir_xPt_y$ , в том числе, нанесенные послойно. Суммарный расход Ir и Pt составил 1.5 мг/см<sup>2</sup>. На катоде обратимого элемента применен катализатор Pt40/Vulcan XC-72, гидрофобизированный 10 % масс. фторопласта (0.5 мг/см<sup>2</sup> платины). В случае применения металлических чер-
ней в каталитической композиции входило 5 % масс. протонно-обменного полимера, при нанесении композиции на основе Pt40/Vulcan XC-72 в нее добавлялось 15 % масс. полимера. Каталитические композиции подвергали ультразвуковой гомогенизации с частотой 22-25 кГц в течение 2-3 мин и распыляли с промежуточной сушкой слоев.

Формирование мембранно-электродных блоков (МЭБ) осуществлялось методом горячего прессования ТПЭ-мембраны с нанесенными на обе ее стороны каталитическими композициями и газодиффузионных электродов при температуре 120 °С и давлении 50 кг/см<sup>2</sup> в течение 5 мин.

В качестве газодиффузионных электродов использовались пластины из пористого титана (толщина около 1 мм, пористость 37%) и углеродная бумага марки Sigracet 10bb с микропористым подслоем (толщина 0.42 мм, пористость 84%).

На рис. 5 представлены типичные вольтамперные кривые, измеренные для электролизера (•) и водород-кислородного топливного элемента (•). Они используются как справочные кривые при оценке эффективности обратимых элементов.

Как видно из рис. 5, вольт-амперные кривые обратимого модуля имеют вид, типичный для электролизеров и топливных элементов. Реализуются рабочие плотности тока до 2 А/см<sup>2</sup>. При этом из рис. 5 видно, что механические смеси Pt-Ir не обеспечивали удовлетворительные результаты, вольтамперные характеристики обратимого модуля на их основе значительно отстают от характеристик стандартного электролизера и топливного элемента. Лучшие характеристики были получены, используя послойное нанесение компонентов: первый тонкий и пористый слой металлического иридия, нанесенного непосредственно около ТПЭ-мембраны, и второй слой платины, помещенной за ним, на тыльной стороне электрода. Полученные экспериментальные данные позволяют полагать, что оптимальным соотношением Ir и Pt является 50/50 масс. %. Выгода этой конфигурации с двумя слоями может быть проанализирована следующим образом. Иридиевый слой, помещенный напротив мембраны, уменьшает анодное перенапряжение в реакции выделения кислорода (режим электролиза), как в обычных электролизерах воды. Платиновые частицы, расположенные во втором слое, находятся в прямом контакте с газовой фазой на тыльной стороне электрода. Они катализируют окисление водорода с уменьшенным перенапряжением в реакции электроокисления водорода (режим топливного элемента), возможно из-за большей поверхностной подвижности водородных адатомов.

Характерные значения напряжения элемента  $\approx 1.70$  В (электролиз воды) и  $\approx 0.55$  В (режим топливного элемента) были получены с обратимой ячейкой при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup>. Такие электрохимические характеристики очень близки к измеренным на обычных электролизных и топливных элементах с тем же самым наносом благородных металлов и аналогичными эксплуатационными ре-



Рис. 5. Вольт-амперные характеристики стандартного топливного элемента, стандартного электролизера воды и обратимого элемента с анодом на основе различных  $Ir_x Pt_y$  каталитических композиций. Площадь рабочей поверхности электродов — 7 см<sup>2</sup>. Мембрана — Nafion®-115. Рабочие условия: режим топливного элемента  $t_{3л.}$  = 80 °C,  $P_{H_2}$  = 2.8 атм и  $P_{O_2}$  = 3.0 атм, температура увлажнения  $H_2$  85 °C, расходы  $H_2$  и  $O_2$  — 160 мл/мин.; режим электролизера:  $t_{3n}$  = 90 °C и атмосферное давление газов

жимами. Для сравнения — напряжения элемента приблизительно 1.68 и 1.70 В были получены при 1 А/см<sup>2</sup> при электролизе со стандартным электролизером воды и обратимым элементом соответственно. Напряжение, измеренное на обратимом элементе в режиме топливного элемента, несколько ниже (≈ на 50 мВ), чем напряжение, измеренное на стандартном топливном элементе при 1 А/см<sup>2</sup>, при использовании чистого кислорода и мембраны Nafion-115.

#### РАЗРАБОТКА ОБРАТИМОГО МОДУЛЯ И СТЕНДА ДЛЯ ЕГО ИСПЫТАНИЙ

Разработанный лабораторный образец обратимого модуля представляет собой фильтр-прессную конструкцию и состоит из 7 элементов с рабочей площадью 256 см<sup>2</sup> каждый. Основные технические характеристики и рабочие параметры лабораторного образца модуля обратимых топливных элементов с ТПЭ (рис. 6) представлены в табл. 1.

Таблица 1. Основные технические характеристики и рабочие параметры лабораторного образца модуля обратимых топливных элементов с ППЭ

	В режиме	В режиме		
Параметр	электроли-	топливного		
	зера	элемента		
Номинальное напряже-	12.18	3.92		
ние, В	12.10	5.72		
Номинальный ток, А	128			
Номинальная мощность,	1559	502		
Вт	1557	502		
Рабочая температура, °С	80			
Рабочее давление по во-	0	2		
дороду, МПа (изб.)	U	2		
Рабочее давление по ки-	0	3		
слороду, МПа (изб.)	0	5		
Ресурс работы	Не менее 20000 ч			

Для испытаний лабораторного образца модуля обратимых топливных элементов с ТПЭ был изготовлен и отлажен лабораторный стенд, схема которого приведена на рис. 7.



Рис. 6. Внешний вид модуля обратимых топливных элементов с ТПЭ



Рис. 7. Пневмогидравлическая схема лабораторного стенда для испытаний обратимых элементов на основе ТПЭ: *ОТЭ* – обратимый элемент; *БЛ1* – баллон с азотом; *БЛ2* – баллон с кислородом; *БЛ3* – баллон с водородом; *C1*, *C2* – емкости-сепараторы; *РБ1*, *РБ2*, *РБ3* – регуляторы давления; *ДД1*, *ДД2* – датчики давления; *ПК* – предохранительные клапаны; *B1*+*B13* – вентили; *КМ* – компрессор с системой очистки воздуха; *ЕП* – емкость подпиточная; *H1*, *H2* и *H3* – насосы; *BE1* и *BE2* – ионообменные фильтры; ТС – жидкостный термостат циркуляционного типа; *AT1* и *AT2* – увлажнители

МЭБ для лабораторного модуля были изготовлены согласно методике, приведенной в предыдущей секции, с использованием анодного электрокаталитического слоя на основе 50 масс.% Pt и 50 масс.% Ir, нанесенных послойно (слой Ir расположен у ТПЭ-мембраны). Программа испытаний включала в себя этап приработки МЭБ, и снятие вольт-амперных характеристик модуля в обоих режимах работы. Характерная вольт-амперная кривая элемента обратимого модуля приведена на рис. 8.



Рис. 8. Характерная вольт-амперная кривая элемента обратимого модуля. Мембрана — Nafion-1135. Катодный электрокатализатор - Pt40/C (0.5 мг/см<sup>2</sup>), катодный газодиффузионный слой - Sigracet 10bb. Анодный электрокатализатор - Ir + Pt (1.5 мг/см<sup>2</sup>), катодный газодиффузионный слой - пористый титан

Результаты испытаний обратимого модуля демонстрируют возможность создания энергоустановок для децентрализованного тепло и электроснабжения. При этом стоимость и массогабаритные характеристики обратимого модуля значительно ниже, чем для двух отдельных модулей электролизертопливный элемент той же мощности.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен комплекс исследований в обеспечение создания обратимых элементов на основе ТПЭ, включающий математическое моделирование и экспериментальную часть. Выполнены оптимизационные расчеты электрокаталитического слоя, определены его оптимальная структура и состав. Изготовлен и испытан демонстрационный образец обратимого электрохимического модуля мощностью 1,5 и 0,5 кВт в режиме электролизера воды и топливного элемента соответственно.

Финансирование работ осуществляется Федеральным агентством по науке и инновациям РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», а также фондом «Глобальная энергия» в рамках гранта МГ-2008/04/3.

Авторы выражают благодарность А.А. Калиникову за помощь в разработке математической модели и проведение расчетов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Григорьев С.А. Обратимые электрохимические системы с твердым полимерным электролитом // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9, № 3 (в печати).
- Karan K. Assessment of transrpot-limited catalyst utilization for engineering of ultra-low Pt loading polymer electrolyte fuel cell anodes // Electrochemistry Communications. 2007. V. 9. No 4. PP. 747-753.
- 3. Григорьев С.А. Синтез и исследования наноструктурных катализаторов для электрохимических систем с ТПЭ // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 1. С. 18-24.

С.А. Гуревич, Д.А. Андроников, Е.В. Астрова, М.В. Горохов, Н.К. Зеленина, В.М. Кожевин, Е.И. Теруков, А.А. Томасов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

# НОВЫЙ ГАЗОДИФФУЗИОННЫЙ ЭЛЕМЕНТ – ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ЩЕЛЕВОГО Si ДЛЯ ПОРТАТИВНЫХ ТПТЭ СО «СВОБОДНОДЫШАЩИМ» КАТОДОМ

#### АННОТАЦИЯ

В работе приведены результаты исследования характеристик портативных топливных элементов с полимерной протон-проводящей мембраной (ПЭМТЭ), работающих в режиме свободнодышащего катода. Использование на катодной стороне пластины Si с узкими сквозными щелями в качестве газодиффузионного материала и одновременно электрода позволило получить слабую зависимость характеристик ПЭМТЭ от температуры и влажности окружающей среды. Удельная мощность ПЭМТЭ составляет 110 -170 мВт/см<sup>2</sup> в диапазоне температуры окружающего воздуха +6 ÷+40 °C, при исходной мощности мембранно- электродного блока (МЭБ) в режиме принудительной конвекции воздуха ≈200 мВт/см<sup>2</sup>. При фиксированной температуре и изменении влажности окружающего воздуха в пределах 40 - 98 % изменение мощности ПЭМТЭ не превышало 10 %.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с началом активного формирования рынка воздушно-водородных микротопливных элементов (например, Horizon Fuel Cell Technologies [1]) в последнее время все больше внимания уделяется работам, направленным на повышение удельной мощности как МЭБ [2-4], так и этих элементов, что позволяет существенно снизить их габариты и вес. Однако повышение удельной мощности топливных элементов приводит к разогреву катода и необходимости его принудительного охлаждения [1]. Так, подача воздуха на катод применяется практически во всех воздушно-водородных источниках тока, мощность которых превышает 10Вт. Использование микровентиляторов с катодной стороны топливного элемента в свою очередь понижает КПД и повышает габариты и вес источника тока. Поэтому в последнее время при проектировании портативных источников тока, особенно в случае, когда их мощность не превышает 5Вт, в качестве наиболее перспективных рассматриваются решения, позволяющие осуществлять охлаждение катода за счет использования естественной конвекции воздуха в области катодного газораспределительного слоя (свободнодышащий катод) [5-12].

В то же время, несмотря на явные потенциальные преимущества топливных элементов со свободнодышащим катодом, возможность их широкого применения до настоящего времени не ясна. Основная причина этой неопределенности состоит в том, что при переходе к режиму работы со свободно-дышащим катодом важную роль начинают играть такие эффекты, как обеднение кислородом воздушной смеси, поступающей на катод, пересыхание мембраны, а также конденсация паров воды в катодном газораспределительном слое. Относительная роль каждого из этих эффектов изменяется в зависимости как от мощности топливного элемента, так и от условий окружающей среды. В связи с этим основной задачей становится задача разработки конструкции топливного элемента, обеспечивающей стабильную работу источника питания при его эксплуатации в широком диапазоне температуры, влажности окружающего воздуха и мощности потребления энергии.

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1. Газодиффузионный элемент на основе щелевого Si

Исследования, направленные на поиск решения этой сложной комплексной проблемы описаны в целом ряде работ [5-12]. В этих работах наряду с моделированием и численными оценками были экспериментально опробованы различные типы токосъемных электродов и газодиффузионных слоев, такие как углеродная бумага, ткань, пористый титан и др. Практически во всех работах рассматривается влияние конструктивных особенностей топливного элемента на его основные параметры, в частности, большое внимание уделяется выбору расположения прорезей токосъемного электрода.

В данной работе (рис.1) предлагается новый элемент – щелевой Si, выполняющий одновременно роль электрода и газодиффузионного слоя. Параметры элемента, в том числе аспектное отношение толщины пластины к ширине щелей и пористость структуры, выбирались так, чтобы не возникали газодиффузионные ограничения для доступа кислорода на катод и чтобы влажность в рабочей области ПЭМТЭ слабо зависела от температуры, влажности и условий конвекции воздуха над катодом.

Методы микромеханической обработки, основанные на анизотропном щелочном травлении Si (110) через длинные прямоугольные окна в окисной маске позволяют получить сквозные щели с вертикальными стенками [13,14]. Возможность формировать такие структуры основана на сильной зависимости скорости травления Si от кристаллографической ориентации при использовании специальных анизотропных химических травителей. Ширина щелей и пористость структуры могут варьироваться в широком диапазоне и задаются рисунком фотошаблона. Также процессы кремниевой технологии основаны на групповой обработке и на оборудовании, предназначенном для массового производства, что обеспечивает низкие затраты на изготовление Si электродов со сквозными каналами (щелями или порами).





Рис. 1. Фотографии пластины щелевого кремния: общий вид (*a*) и увеличенный фрагмент вблизи дорожки усиления (б)

На рис.1,а приведена фотография, показывающая общий вид электрода щелевого Si, изготовленного из Si n-типа проводимости ориентации (110) с удельным сопротивлением < 0,01 Ом·см из пластины толщиной 380 мкм. Размеры электрода 23х23 мм. Сквозные щели шириной 50 мкм, разделенные кремниевыми ребрами толщиной 100 мкм, расположены в центральной части электрода и занимают область 20x20 мм. На периферии электрода оставлена рамка шириной 1,5-2 мм, а в центральной части сформированы четыре области с пористостью 33 % (рис. 1,а). Рамка и дорожки, между которыми располагаются щели длиной 3,6 мм, обеспечивают механическую прочность элемента. В силу того, что торцевые стенки щелей, в отличие от длинных их сторон, наклонены по отношению к поверхности пластины, толщина разделительных дорожек с обратной стороны намного больше, чем с лицевой стороны. На рис. 1,6 приведена фотография фрагмента пластины, где показана структура пористой области вблизи дорожки усиления. Плоскости боковых стенок пор перпендикулярны плоскости пластины. Ширина дорожки усиления с рабочей стороны пластины (примыкающей к углеродной бумаге) равна 100 мкм. В то же время с обратной стороны (примыкающей к пластине катодного электрода) ширина дорожки равна 1500 мкм, т.е. в сечении дорожка имеет вид трапеции с малым углом при основании. Благодаря такой специфической геометрии пластина в целом имеет достаточно высокую механическую прочность и одновременно достаточно высокую пористость, что обеспечивают минимальные потери рабочей площади. Низкое сопротивление контакта Si с ГДС достигается покрытием поверхности Si тонким (3-4 мкм) слоем Au. Суммарное сопротивление контакта плюс мембраны, измеренное методом импедансной спектроскопии, составляет менее 160 мОм·см<sup>2</sup>.

#### 2.2. Структура и вид топливного элемента

На рис. 2 приведена структура используемого топливного элемента.



Рис. 2. Структура топливного элемента: *1* – катодный электрод, *2* – пластина щелевого кремния, *3* – углеродная бумага (Toray), *4* – мембрана с нанесенными катодными и анодными каталитическими слоями, *5* – анодный электрод

В качестве анодного электрода используется пластина из текстолита с двухсторонней металлизацией (размеры пластины 25х26,5 мм, толщина 1 мм). В центральной части пластины имеются сквозные прорези для подачи водорода шириной 1 мм, расположенные на расстоянии 2 мм. Размеры активной зоны (под прорезями) 20x20 мм, активная площадь ПЭМТЭ равна 4 см<sup>2</sup>. В качестве ГДС на анодной стороне используется гидрофобная углеродная бумага (Toray, толщина 190 мкм). На катодной стороне электродом служит металлическая пластина (размер 25х25 мм, толщина 2 мм). В пластине имеются сквозные прорези для подачи воздуха на катод; ширина прорезей 2 мм, расстояние между прорезями 3,3 мм. На катоде используется комбинация из двух типов газодиффузионного материала: углеродная бумага (Toray, размер 23х23 мм, толщина 190 мкм) и пластина из щелевого кремния (размер 23х23 мм, толщина 380 мкм). В структуре ПЭМТЭ применяется МЭБ на основе

полимерной мембраны Nafion 212 толщиной 50 мкм с удельной мощностью ≈200мВт/см<sup>2</sup> при загрузке Рt на аноде и катоде 0.12мг/см<sup>2</sup> и 0.32мг/см<sup>2</sup> соответственно. Анодный и катодный каталитические слои наносились по технологии электродиспергирования каталитических чернил, модифицированной нами [4]. Толщина единичного ПЭМТЭ не превышает 3.5 мм. Большую часть толщины составляет металлический катодный электрод. Это связано с тем, что сборка должна выдерживать значительное давление водорода, поступающего из картриджа со стороны анода. При использовании в водородном картридже клапанов, понижающих давление, толщина этого электрода и соответственно толщина и особенно вес всего топливного элемента могут быть существенно уменьшены.

На рис. 3 приведена фотография собранного топливного элемента.



Рис. 3. Топливный элемент (вид со стороны катода, толщина менее 3,5 мм)

#### 2.3. Условия проведения измерений

Изготовленные сборки топливных элементов испытывались в специальной тестовой ячейке (рис. 4).



Рис. 4. Схема ячейки (оснастки), применяемой для испытания единичных топливных элементов в режиме свободно дышащего катода: *1*- основание, *2*- анодный объем, *3*- прижимное кольцо, *4*- стягивающий винт, *5*уплотнительное кольцо, *6*- топливный элемент

В этой ячейке образец анодной стороной устанавливается на основании (1), в котором под рабочей зоной топливного элемента имеется газораспределительный объем (2), в который через один штуцер подается водород и через второй выходит. Образец фиксируется на основании с помощью прижимного кольца (3), которое скреплено с основанием винтами (4); уплотнение по водороду на анодной стороне обеспечивается уплотнительным кольцом (5). Над катодом топливного элемента имеет место естественная циркуляция воздуха. В такой ячейке элемент может испытываться как в режиме продувки, так и при закрытом выходе водорода. Измерения проводились при избыточном (0,01 – 0,4) давлении водорода и закрытом выходном штуцере. Продувка длительностью 1-2 с осуществлялась каждые

300 – 500 c.

На рис. 5 приведена фотография оснастки для измерения характеристик топливного элемента при работе в режиме свободнодышащего катода.



Рис. 5. Фотография оснастки для измерения характеристик топливного элемента при работе в режиме свободнодышащего катода: *1* – топливный элемент, *2* – входной и выходной штуцер для водорода, *3* – токосъемные электроды

При климатических испытаниях оправка с топливным элементом помещалась в климатическую камеру марки CM5/75-120. Диапазон поддержания температуры в рабочем объеме камеры от плюс 5 до плюс 75 °C, точность поддержания температуры  $\pm 2$  °C, диапазон относительной влажности воздуха от 0 до 99 %, точность поддержания относительной влажности  $\pm 5$  %, рабочий объем 120 л. Влажность подаваемого на анод водорода контролировалась измерителем температуры и влажности водорода марки ИВТМ7. Диапазон измерения относительной влажности от 0 до 99 %, температуры от -20 до + 60 °C.

#### 2.4. Вольт-амперные и вольтмощностные характеристики топливного элемента при различной температуре и влажности окружающего воздуха

Измерения проводились в широком диапазоне изменения температуры 6 – 40 °С и влажности 40 – 98 % окружающего воздуха. На анод подавался водород 5 % влажности. Температура подаваемого водорода соответствовала температуре в климатической камере.

Вольт-амперные и вольтмощностные характеристики топливного элемента приведены на рис. 6.



Рис. 6. Вольт-амперные и вольтмощностные характеристики топливного элемента в режиме работы свободнодышащего катода:  $\Delta - t = 6$  °C, влажность 50 %;  $\Delta t = 6$  °C, влажность 98 %;  $\circ - t = 20$  °C, влажность 50 %;  $\circ t = 20$  °C, влажность 98 %;  $\bullet - t = 40$  °C, влажность 40 %;  $\delta = t = 40$  °C, влажность 98 %

Испытания изготовленных элементов показали,что при изменении температуры окружающего воздуха в диапазоне от +6 до +40 °С и влажности от 50 до 98 %, удельная мощность составляет 110, 130, 170 мВт/см<sup>2</sup> при +6, +20, +40 °С соответственно. При изменении влажности окружающего воздуха в пределах 50 – 98 % во всем диапазоне температур изменение мощности ПЭМТЭ не превышало 10%. Особенно следует подчеркнуть, что в области напряжений ≈0,65 В, где КПД топливного элемента превышает 50 %, удельная мощность превышает 100 мВт/см<sup>2</sup> во всем диапазоне температуры и влажности окружающего воздуха. Эти характеристики получены при использовании созданного нами МЭБ с удельной мощностью  $\approx 200 \text{ мBt/cm}^2$ при работе в режиме принудительной конвекции водорода и воздуха.

#### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

К сожалению, в литературе, посвященной работе топливных элементов, часто приведены неполные данные об условиях эксперимента и не приводятся характеристики МЭБ при работе в режиме принудительной конвекции

В работах [5, 7, 8], где приведены данные только при комнатной температуре ( $\approx$  +20 °C), максимальная удельная мощность достигала (100, 360, 120) mW/cm<sup>2</sup> соответственно. Однако в этих работах не указана ни загрузка Pt, ни исходная удельная мощность МЭБ. В ряде работ приведены данные в более широком температурном интервале: +20 -+75 °С [9], +10 - +40 °С [6, 10]. При загрузке Рt 0.1 -0.4 мг/см<sup>2</sup> и температуре +20 °С удельная мощность составляла [9] 80 мВт/см<sup>2</sup>, [6] 75 мВт/см<sup>2</sup>, при T== +10 °C [6] – 60 мВт/см<sup>2</sup>, при T= = +45 °C [6] - 120 мВт/см<sup>2</sup>, [9] - 130 мВт/см<sup>2</sup>. При использовании МЭБ с загрузкой платины ≈1.0 мг/см<sup>2</sup> на аноде и катоде [10] удельные мощности составляли ≈250, 360, 270 мВт/см<sup>2</sup> при T = +10, +20, +40 °C) соответственно. Также из приведенных в этих работах данных следует, что существует сильная зависимость величины удельной мощности от влажности воздуха особенно при относительно низких (0.1 - 0.4  $M\Gamma/cM^{2}$ ) загрузках Pt.

Таким образом, при равноценных загрузках Pt и условиях измерений использование на катоде щелевого Si и наших МЭБ (≈ 200 мВт/см<sup>2</sup>) позволяет получить удельную мощность топливного элемента в 1.5-2 раза выше, по сравнению с литературными данными, при работе в режиме свободно-дышащего катода.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В дальнейшем имеется возможность увеличения эффективной пористости Si, что может довести удельную мощность ПЭМТЭ в режиме свободнодышащего катода до предельных величин, близких к 200 мВт/см<sup>2</sup> соответствующих работе катода в режиме принудительной конвекции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-2951.2008.2, НОЦ «Водородная энергетика» ГК №02.740.11.0051, Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.527.12.9016) и ООО «Национальная инновационная компания «Новые энергетические проекты», Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-03 «Квантовая физика конденсированных сред »(Подпрограмма № 2), ФАНИ, ГК № 02.740.11.0051.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПЭМТЭ – полимер-электролитный мембранный топливный элемент МЭБ – мембранный электродный блок

КПД – коэффициент полезного действия

V – напряжение

W – мощность

J – плотность тока

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. http://www.horizonfuelcell.com
- 2. Lister S, Mclean G. PEM fuel cell electrodes // Journal of Power Sources. 2004. V. 130. P. 61-76.
- Michel, M.; Taylor, A.; Sekol, R.; Podsiadlo, P.; Ho, P.; Kotov, N.; Thompson, L. High-performance nanostructured membrane electrode assemblies for fuel cells made by layer-by-layer assembly of carbon nanocolloids // AdV. Mater. 2007. V. 19. P. 3859–3864.
- Электродиспергирование спиртовых растворов платиновой черни для формирования высокопористых каталитических слоев воздух - водородных топливных элементов / М.В. Горохов, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2008. №10. С.26-30.

- Tabe Y., Park S-k., Kikuta K., Chikahisa T. and Hishinuma Y. Effect of cathode separator structure on performance characteristics of free-breathing PEMFCs// 2006. Journal of Power Sources. V.162. N.1. P. 58-65.
- Hottinen T. Performance limitations and improvements of small-scale free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cells // Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology. Helsinki University of Technology, Finland, 2004, 50 p., ISBN 951-22-7255-5.
- Hottinen T., Himanen O., Lund P., Effect of cathode structure on planar free-breathing PEMFC // Journal of Power Sources. 2004. V.138. P.205–210.
- Hottinen T., Mikkola M., Lund P. Evaluation of planar free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell design // Journal of Power Sources. 2004. V. 129. P. 68–72.
- Mikkola M. Studies on limiting factors of polymer electrolyte membrane fuel cell cathode performance // Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology, Helsinki University of Technology, Finland, 2007, 79 p., ISBN 978-951-22-8590-7.
- Fabian T., Posner J. D., O'Hayre R., Cha S-W., Eaton J. K., Prinz F. B., Santiago J.G. The role of ambient conditions on the performance of a planar, air-breathing hydrogen PEM fuel cell, Journal of Power Sources, 2006. V. 161. P. 168–182.
- Mennola T., Noponen M., Kallio T., Mikkola M. and Hottinen T., // Water balance in a free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell // Journal of Applied Electrochemistry. 2004. 34. P. 31–36.
- Buie C. R., Posner J. D., Tibor Fabian, Cha S-W., Kim D., Prinz F.B., Eaton J.K., Santiago J.G. Water management in proton exchange membrane fuel cells using integrated electroosmotic pumping // Journal of Power Sources. 2006. V. 161. P. 191–202
- Don L. Kendall. Vertical etching of silicon at very high aspect ratios. Annual Review Materials Science 9, 373 – 403 (1979).
- 14. 14. M. Elwenspoek, H.V. Jansen. Silicon micromachining. Cambridge university press, 2004. 405 p.

# С.А. Гуревич, М.В. Горохов, Н.К. Зеленина, В.М. Кожевин, Е.Е. Терукова, А.А. Томасов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

# МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫЕ БЛОКИ С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ МОЩНОСТЬЮ (200 мВт/см<sup>2</sup>, 20 °С) ДЛЯ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

#### АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрено влияние различных технологических факторов в процессе изготовления мембранных электродных блоков (МЭБ) на основе полимерноэлектролитных мембран для воздушно-водородных топливных элементов на величину удельной мощности элемента. Для формирования каталитических слоев использовался метод электрогидродинамического диспергирования каталитического раствора изготовленного на основе платинированного углеродного порошка Е-ТЕК и раствора иономера с добавлением углеродных нанотрбок (УНТ).

Оптимизация процесса изготовления проводилась по: весовому содержанию каталитического порошка Pt/C, весовому содержанию УНТ, по содержанию раствора полимера и по типу используемого полимера (Nafion, MФ4-CK). Были получены воздушно-водородные МЭБ с удельной мощностью более 210 мВт/см<sup>2</sup>, работающие при комнатной температуре и давлении водорода близком к атмосферному (H<sub>2</sub> – влажность  $\leq 5$  %), воздух – влажность 40 – 50 %).

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с началом активного формирования рынка воздушно-водородных микротопливных элементов (например, Horizon Fuel Cell Technologies [1]) в последнее время получили развитие исследования по повышению удельной мощности мембранно-электродных блоков — основных компонентов топливного элемента. Целый ряд исследований воздушно-водородных топливных элементов показал, что их эффективность в значительной степени зависит от структурных особенностей каталитических слоев. Одной из причин такой зависимости является эффективного необходимость осуществления транспорта электронов и протонов, что требует формирования независимого контакта наночастиц катализатора с материалами, обладающими электронной и ионной проводимостями [2], также должен быть обеспечен как свободный подвод газов к катализатору, так и отвод образовавшихся молекул воды [3]. Выполнение этих требований возможно лишь при низком газовом сопротивлении диффузионных каналов каталитических слоев и при оптимальной структурной организации сетки углеродных наночастиц и полимерного материала, формирующих остов этих слоев. Кроме того, важным параметром, во многом определяющим каталитическую активность и толщину каталитических слоев, является величина загрузки Pt на катоде и аноде. Также важной задачей оптимизации конструкции топливных элементов является снижение сопротивления интерфейсных областей, особенно контактов каталитических слоев с мембраной. Для создания каталитических слоев с нужными структурными параметрами в последнее время проводятся интенсивные исследования, направленные на выбор оптимальной технологии их формирования, в том числе с добавлением углеродных нанотрубок [4,5,6]. Ранее добавление УНТ позволило нам [6] в 1,5 раза уменьшить загрузку Pt на катоде (до 0,45 мг/см<sup>2</sup>) без уменьшения удельной мощности (150 мВт/см<sup>2</sup>) МЭБ.

В данной работе проведена дальнейшая оптимизация процесса изготовления МЭБ по следующим параметрам, во многом определяющим структуру и характеристики мембранно-электродных блоков: весовому содержанию каталитического порошка Pt/C, весовому содержанию УНТ, по содержанию раствора полимера и по типу используемого полимера (Nafion, MФ4-CK).

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1. Описание МЭБ и условий эксперимента

Для создания каталитических слоев использовался применяемый ранее [7] и модифицированный нами [6] метод электрогидродинамического диспергирования каталитического раствора порошков Е-ТЕК. Раствор порошка Е-ТЕК с содержанием Рt 20 % наносился на полимерную мембрану Nafion 212. Испытания мембран с нанесенными на них анодным и катодным каталитическими слоями проводились в стандартных ячейках фирмы Heliocentris (марка 12E-W MEA), предназначенных для тестирования топливных элементов. В этих ячейках образец устанавливается между двумя жесткими пластинами корпуса и работает в условиях сжатия. Сухой водород, влажность которого не превышала 5 %, продувался через ячейку с анодной стороны мембранно-электродного блока при комнатной температуре. Воздух, влажность которого варьировалась в пределах 40- 50 %, подавался с катодной стороны также при комнатной температуре. Избыточное давление водорода и воздуха не превышало 0.01Ати. В процессе оптимизации характеристик изготавливались серии МЭБ, в каждой из которых изменялся только один параметр.

# 2.2. Влияние концентрации УНТ на структуру каталитического слоя и удельную мощность МЭБ

При нанесении каталитического раствора методом электродиспергирования на поверхность мембраны формируется рыхлый слой. Микрофотография поверхности каталитического слоя на основе коммерческого катализатора Е-ТЕК с 20%-ным содержанием платины приведена на рис. 1.



Рис. 1. Морфология поверхности каталитического слоя, без добавления УНТ.



Рис. 2. Морфология поверхности каталитического слоя с добавлением УНТ: а) Мтрубок = 0,2  $M_{E-TEK}$ . б) Мтрубок = 0,1  $M_{E-TEK}$ 

Слой состоит из крупных образований размером в несколько микрон, состоящих из отдельных углеродных частиц размером 100 нм.

Использование спиртовых растворов с добавками нанотрубок существенно изменяет структуру и морфологию поверхности каталитического слоя. Как видно из рис. 1 и 2, добавление нанотрубок приводит, прежде всего, к разрыхлению каталитического слоя. Приведенные рисунки также показывают, что степень пористости каталитического слоя хорошо контролируется выбором относительной массы нанотрубок.

Анализ структуры каталитического слоя, проведенный с использованием сканирующего электронного микроскопа (рис. 1 и 2), показал [6], что добавка УНТ в чернила приводит к выстраиванию порошка Е-ТЕК вдоль нанотрубок. Для оценки влияния этого эффекта на характеристики МЭБ была проведена серия измерений, в которых тестировались МЭБ с различной концентрацией УНТ в каталитических чернилах. На рис. 3 представлены результаты этих измерений.



Рис. 3. Вольт-амперные и вольтмощностные характеристики воздушно-водородных МЭБ на основе мембраны Nafion 212 в зависимости от содержания УНТ в составе чернил: ▲ - без УНТ, ○ - 10% УНТ, — - 15 % УНТ, ■ - 25% УНТ (20 °C, сухой (5%) H<sub>2</sub>, воздух – 40 % влажности)

Наблюдается сильная зависимость мощности от весовой доли УНТ, при этом оптимальное содержание УНТ составляет 10%. При таком содержании УНТ удельная мощность в максимуме превышает 200 мВт/см<sup>2</sup>, а при напряжении 0,6 В удельная мощность равна 170 мВт/см<sup>2</sup>. Таким образом, добавление УНТ в состав каталитического слоя позволяет существенно увеличить мощность МЭБ.

# 2.3. Влияние концентрации и типа иономера на удельную мощность МЭБ

Также проводились исследования влияния концентрации и типа иономера в каталитических слоях мембрано-электродных блоков на их параметры. На рис. 4 приведены характеристики МЭБ с добавлением 10 % УНТ, с использованием в составе чернил двух типов иономеров: Nafion и МФ4-СК. Содержание иономера (весовой %) берется по отношению к массе E-TEK.



Рис.4. Вольт-амперные и вольтмощностные характеристики воздушно-водородных МЭБ на основе мембраны Nafion 212 в зависимости от содержания и типа иономера в составе чернил: — - 20 % Nafion, ▲ - 25 % Nafion, ■ - 30 % Nafion, ○ - 25% МФ4СК, (10 % УНТ, 20 °C, сухой (5%) H<sub>2</sub>, воздух – 40 % влажности)

Из рис. 4 видно, что оптимальное содержание иономера Nafion составляет 20-25 %. Близкие результаты получены при использовании материала МФ4-СК с содержанием иономера 25%. Эти измерения показали, что оптимальное содержание иономера не зависит от его типа и не изменяется при добавлении УНТ.

# 2.4. Влияние величины загрузки Pt на катоде и аноде на удельную мощность МЭБ

Еще один параметр, по которому проводилась оптимизация структуры каталитических слоев, - величина загрузки Pt.



Рис. 5. Вольт-амперные и вольтмощностные характеристики воздушно-водородных МЭБ на основе мембраны Nafion 212 в зависимости от содержания Pt на катоде при фиксированной загрузке Pt на аноде: — - 0,28 мг/см<sup>2</sup>,  $\blacktriangle - 0,33$  мг/см<sup>2</sup>,  $\blacksquare - 0,36$  мг/см<sup>2</sup> (10% УНТ, 20 °C, сухой (5 %) H<sub>2</sub>, воздух – 40 % влажности, Pt на аноде – 0,12 мг/см<sup>2</sup>)

На рис. 5 Приведены характеристики МЭБ, в которых варьировалась загрузкой Рt в катодном каталитическом слое, при этом загрузка Pt в анодном слое составляла 0,12 мг/см<sup>2</sup> (оба слоя были приготовлены с использованием чернил, содержащих 10 % УНТ и 25 % иономера Nafion).

Максимальная мощность получена при загрузке Рt на катодной стороне 0,33 мг/см<sup>2</sup>.

На рис. 6 показана серия характеристик, полученных при фиксированной загрузке Pt на катоде,  $(0,33 \text{ мг/см}^2)$  и при различных загрузках на аноде.



Рис. 6. Вольт-амперные и вольтмощностные характеристики воздушно-водородных МЭБ на основе мембраны Nafion 212 в зависимости от содержания Pt на аноде при фиксированной загрузке Pt на катоде: — - 0,22 мг/см<sup>2</sup>,  $\blacktriangle$  – 0,14 мг/см<sup>2</sup>,  $\blacksquare$  – 0,12 мг/см<sup>2</sup>, (10% УНТ, 20 °C, сухой (5%) H<sub>2</sub>, воздух – 40% влажности, Pt на катоде – 0,33 мг/см<sup>2</sup>)

Видно, что увеличение загрузки на аноде свыше 0,12 мг/см<sup>2</sup> не приводит к увеличению мощности. При меньших загрузках мощность также меньше. Оптимальная загрузка Pt на аноде составляет 0,12 мг/см<sup>2</sup>.

Таким образом, исследования характеристик МЭБ, изготовленных с помощью простого и производительного метода электрогидродинамического диспергирования растворов показали, что при использовании мембран Nafion 212 и порошка Е-ТЕК с содержанием Pt 20 % оптимальным является каталитический раствор, содержащий 25 % иономера с добавлением 10 % УНТ. Кроме того, было показано, что при работе с таким каталитическим раствором оптимальная загрузка платины на аноде равна 0,12 мг/см<sup>2</sup>, а на катоде — 0,33 мг/см<sup>2</sup>. Удельная мощность оптимальных МЭБ, работающих в режиме подачи воздуха на катод и водорода на анод, при комнатной температуре превышает 210 мВт/см<sup>2</sup>. Таким образом, проведенная оптимизация структуры каталитических слоев позволила при снижении загрузки Pt на катоде в 1,5 раза (по сравнению с МЭБ, представленном в работе [6]) увеличить удельную мощность приблизительно в 1,5 раза.

#### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение параметров полученных МЭБ с аналогами показывает, что в целом они не уступают лучшим зарубежным образцам, а в случае работы при комнатной температуре превосходят их. Так, удельная мощность МЭБ со сравнимой площадью (4,8 см<sup>2</sup>), изготовленных фирмой BASF Fuel Cell Incorporation при комнатной температуре не превышала 120 мВт/см<sup>2</sup>. В качестве другого примера можно привести данные, приведенные в работе [5]. Как показано в этой работе, сравнимая удельная мощность 220 мВт/см<sup>2</sup> была получена при температуре 80 °C, загрузке Pt на катоде 0,5 мг/см<sup>2</sup> и подаче на катод кислорода. При этом для нанесения каталитического слоя использовался гораздо более трудоемкий способ Layer-By-Layer Assembly [8].

В нашем случае при удельной мощности 210 мВт/см<sup>2</sup>, площади МЭБ 5,25см<sup>2</sup> и работе при комнатной температуре достигается мощность единичного МЭБ около 1,1 Вт.

Необходимо подчеркнуть, что дальнейшая оптимизации МЭБ возможна при переходе к работе с порошками E-TEK, содержание платины в которых равно 40 % или с порошками фирмы Johnson Matthey Catalysts с содержанием платины около 70 %. Использование этих порошков позволит уменьшить толщины каталитических слоев при тех же загрузках платины, что приведет к существенному снижению диффузионных потерь в каталитических слоях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-2951.2008.2, НОЦ «Водородная энергетика» ГК №02.740.11.0051, Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.527.12.9016) и ООО «Национальная инновационная компания «Новые энергетические проекты», Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-03 «Квантовая физика конденсированных сред» (Подпрограмма № 2), ФАНИ, ГК № 02.740.11.0051.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- УНТ углеродные нанотрубоки
- МЭБ мембранный электродный блок
- МФ4 СК марка протонпроводящей менбраны
- V напряжение
- W мощность
- J плотность тока

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. http://www.horizonfuelcell.com
- Ryan O'Hayre, David M. Barnett, Fritz B. Prinz., The triple phase boundary: A mathematical model and experimental investigations for fuel cells //Journal of The Electrochemical Society. 2005. V. 152 (2). P. A439-A444.
- Fuel Cell Systems Explaned / Larminie J. and Dicks A. Fuel Cell Systems Explaned, Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- 4. Lister S, Mclean G., PEM fuel cell electrodes // Journal of Power Sources. 2004. V. 130. P. 61-76.
- Michel M., Taylor A., Sekol R., Podsiadlo P., Ho P., Kotov N., Thompson L., High-Performance Nanostructured Membrane Electrode Assemblies for Fuel Cells Made by Layer-By-Layer Assembly of Carbon Nanocolloids // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 3859–3864.
- 6. Альтернативная энергетика и экология / М.В. Горохов, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин и др. 2008. №10. С. 26-30.
- Baturina O. A. and Wnek G. E., Characterization of PEM Fuel Cells with Catalyst Layers Obtained by Electrospraying // Electrochem. Solid State Lett. 2005. Vol. 8. P.A267
- Seung Woo Lee, Byeong-Su Kim, Shuo Chen, Yang Shao-Horn, and Paula T. Hammond., Layer-by-Layer Assembly of All Carbon Nanotube Ultrathin Films for Electrochemical Applications // J. AM. CHEM. SOC. 2009, 131 (2). P. 671–679

В.Е. Гутерман<sup>1</sup>, И.Н. Леонтьев<sup>1</sup>, Ю.В. Кабиров<sup>1</sup>, Е.П. Фокина<sup>1</sup>, Т.А. Ластовина<sup>1</sup>, С.В. Беленов<sup>1</sup>, Н.В. Пруцакова<sup>2</sup>

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия (1) Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия (2)

## ПЛАТИНОМЕТАЛЛУГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

#### АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследований междисциплинарной лаборатории «Новые функциональные наноматериалы» Южного федерального университета, связанные с разработкой методов управления и диагностикой состава/структуры Pt/C, Pt-Ni/C, Pt-Co/C, Pt-Cu/C и Pt-Ag/C катализаторов, выяснением взаимосвязи состава/структуры полученных материалов и их каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода. Объекты исследования: платинометаллуглеродные материалы, характеризуемые различным составом сплавов, загрузкой металлов, размером наночастиц, характером распределения металлов в наночастицах. Методы исследования: рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенография, термогравиметрия, EXAFS спектроскопия, циклическая вольтамперметрия на вращающемся дисковом электроде и др. Особое внимание уделено методам управления микроструктурой материалов в процессе синтеза в жидкой фазе, размерным эффектам и влиянию неоднородности распределения металлов в теле наночастиц на активность катализаторов.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Металлуглеродные наноструктурные материалы на основе платины и ее сплавов на сегодняшний день являются наилучшими электрокатализаторами для низкотемпературных водородно-кислородных топливных элементов (ТЭ). Для организации коммерческого производства ТЭ необходимо понизить содержание в них дорогостоящей платины и повысить срок службы катализатора. Реализация вышеизложенных задач может осуществляться сразу в нескольких направлениях, среди которых: замена Ptее сплавами с некоторыми d-металлами, уменьшение размера наночастиц, получение нанокристаллов оптимальной формы и структуры (биметаллические «core-shell» наночастицы).

Целями настоящей работы являлись:

 разработка методов управления составом и структурными характеристиками Pt/C и Pt<sub>x</sub>M/C (где M – Ni, Co, Cu, Ag) материалов в процессе жидкофазного синтеза;

- изучение размерных эффектов в полученных материалах;

- экспресс оценка коррозионной и морфологической стабильности, а также каталитической активности металлуглеродных катализаторов в реакции электровосстановления кислорода в кислой среде;

 получение и исследование материалов на основе биметаллических наночастиц с неоднородным распределением компонентов в теле наночастицы.

#### 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез катализаторов проводили посредством химического восстановления прекурсоров металлов из растворов (углеродных суспензий) на основе водно-органических растворителей. При получении материалов, содержащих биметаллические наночастицы с неоднородным распеределением компонентов (обогащенный Pt поверхностный слой и ядро, обогащенное Ag или Cu), использовали реакции контактного обмена металлов или последовательное химическое восстановление прекурсоров. Носителями являлись углеродные материалы с развитой поверхностью Vulcan XC72, TIMREX HSAG300 и нановолокно ТАУНИТ. В качестве фактора управления структурой синтезируемых материалов исследовали природу компонентов и состав водноорганического растворителя [1-4]. Для характеризации состава полученных образцов применяли термогравиметрический и рентгенофлюоресцентный методы анализа. Рентгенографические исследования проводили как с помощью стандартного дифрактометра Дрон-3М (λ=0,154056 нм) (рис. 1), так и на Швейцарско-Норвежской линии Европейского центра синхротронного излучения (SNBL ESRF) (λ=0.77 Å). Размер наночастиц рассчитывали, используя формулу Шеррера. Для исследования некоторых образцов применяли просвечивающую электронную микроскопию. Каталитическую активность материалов оценивали по результатам циклической вольтамперметрии и хроноамперметрии на вращающемся дисковом электроде. Для оценки коррозионной стойкости и морфологической стабильности часть синтезированных материалов подвергали кипячению в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, определяя изменения массовой доли металла, состава сплава и среднего диаметра кристаллитов, вызванные обработкой.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Управление микроструктурными характеристиками катализаторов

Известно, что уменьшение размера наночастиц платины и ее сплавов (увеличение удельной площади поверхности металла) может сопровождаться снижением удельной каталитической активности металла. В результате оптимальным соотношением удельных значений площади поверхности и каталитической активности могут обладать материалы, характеризуемые определенным размером наночастиц. По-видимому, в зависимости от условий эксплуатации (типа топливного элемента, вида электрода, состава и структуры каталитического слоя и др.) конкретное значение оптимального размера может различаться. Поэтому технологичная методика синтеза катализаторов должна позволять управлять микроструктурными характеристиками получаемых материалов.

Нами установлено, что увеличение содержания органического компонента в некоторых водноорганических растворителях, используемых для приготовления маточных растворов прекурсоров металлов, приводит к уменьшению среднего размера наночастиц, формируемых на углеродных носителях [1-5], о чем свидетельствует уширение рефлекса {111} на рентгенограммах Рt материалов по мере роста концентрации неводного компонента в маточном растворе (см. рис. 1  $a, \delta$ ).



Рис. 1. Рентгенограммы Рt/С (*a*) и Pt<sub>2</sub>Ni/С (*б*) нанокатализаторов, синтезированных из растворов с различным составом растворителя вода – диметилсульфоксид (*a*) и вода-глицерин (*б*). % об. органического растворителя: l = 83; 2 - 65; 2' - 71; 3 - 50; 4 - 17; 4' - 29

На рентгенограммах  $Pt_xM/C$  материалов, полученных из растворов с высоким содержанием органического компонента, в некоторых случаях наблюдается смещение максимума 111 в сторону больших значений 2 $\Theta$  (см. рис. 1, $\delta$ ), что косвенно свидетельствует о более высокой концентрации легирующего компонента в сплаве.

Как правило, для катализаторов с меньшим средним диаметром кристаллитов платины (сплава) характерно более узкое распределение наночастиц по размерам [2,3] (рис. 2).



Рис. 2. Распределение наночастиц Pt по размеру, рассчитанное по результатам рентгенографии Pt/C материалов, синтезированных из вводно-диметилсульфоксидных (ДМСО) растворов (*a*) и зависимость стандартного отклонения от объемной доли ДМСО в двухкомпонентном растворителе ( $\delta$ ). Концентрация ДМСО в растворителе, % об.: 1 - 83; 2 - 65; 3 - 50; 4 - 17; 5 - 0

Уменьшение наночастиц платины сопровождается увеличением фактора анизотропии R, значение которого определяется отношением средних размеров наночастиц вдоль двух кристаллографических направлений {100} И {111}: R *D*<sub>100</sub>/*D*<sub>111</sub>=*FWHM*<sub>111</sub>/*FWHM*<sub>200</sub>. Наблюдаемое изменение *R* указывает на взаимосвязь формы и размера наночастиц. Можно предположить, что в богатых водой растворах, молекулы ДМСО преимущественно адсорбируются на определенных гранях кристаллов платины, обусловливая анизотропию их роста. При увеличении концентрации ДМСО в растворе адсорбция становится более равномерной (на всех гранях), что, с одной стороны, снижает общую скорость роста (уменьшает размер наночастиц), а с другой – приводит к формированию более изотропных форм кристаллов.

# 3.2. Коррозионно-морфологическая стабильность Pt<sub>x</sub>Ni/C, Pt<sub>x</sub>Co/C и Pt<sub>x</sub>Cu/C катализаторов

Коррозионно-морфологическую стабильность синтезированных материалов оценивали, изучая изменение их состава и микроструктуры после выдержки в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 100 °C.

Для образцов  $Pt_xNi/C$  и  $Pt_xCo/C$ , подвергнутых одночасовой обработке в кислоте, отмечено увеличение среднего диаметра наночастиц и межатомного расстояния Pt-Pt, а также уменьшение содержания легирующего компонента в сплаве. Исследования, проведенные для PtCo/C и Pt<sub>3</sub>Co/C катализаторов показали, что увеличение продолжительности обработки в кислоте более 1 ч слабо влияет на структурные характеристики материалов: средний размер наночастиц и расстояние Pt-Pt в кристаллической решетке меняются очень мало. Таким образом, изменения состава и структуры материалов происходят лишь на начальном этапе обработки. Такие результаты хорошо согласуются с данными работы [6]. Рt<sub>x</sub>Cu/С материалы оказались более устойчивы к воздействию агрессивной среды – для них существенных изменений размера наночастиц не наблюдалось.

Результаты проведенных испытаний позволяют предположить, что селективное растворение легирующего компонента сплавов и изменение микроструктуры катализатора могут происходить и на начальном этапе работы топливного элемента. Стабилизировать характеристики катализатора, на наш взгляд, может сочетание метода управления микроструктурой и «кислотной» предобработки материала. Для этого необходимо синтезировать Pt-M/C материалы с высоким содержанием легирующего компонента и малым размером наночастиц, а затем, подвергнув их «кислотной» обработке, стабилизировать состав и оптимизировать микроструктуру материала. Такая методика подготовки реализована нами для Pt-Ni/C катализаторов. Первоначально были получены Pt<sub>42</sub>Ni<sub>58</sub>/С материалы, характеризуемые загрузкой металла от 30 до 40 % масс. и рентгеноаморфной структурой сплава (на рентгенограммах наблюдаются слабо выраженные уширенные отражения 111). Коррозионная обработка привела к уменьшению массовой доли металлической компоненты до 20 - 30 % и формированию наночастиц Pt-Ni сплава со средним диаметром от 2 до 3,6 нм (табл. 1), в зависимости от характеристик (условий синтеза) исходного материала.

*Таблица 1.* Характеристики PtNi/C катализаторов, полученных из водно-глицериновых растворов разного состава, после их обработки ( $\tau$ =1 час, t=100 °C) в 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

			~		
Массовая до	ля металлов,	Постоянная	Средний		
% масс.		кристалли-	диаметр		
до обра-	после об-	ческой	наноча-		
ботки	работки	решетки,	стиц, нм		
		HM			
34	23	-*	_*		
41	31	0,3865	3,6		
33	22	0,3871	2,5		
33	27	0,3822	1,9		
28	20	0,3878	2,2		

На рентгенограммах обработанных Pt-Ni/C катализаторов появляются характерные рефлексы {111}, соответствующие твердому раствору Ni в Pt с максимумом отражения в области значений углов 2  $\Theta$  около 40,9 – 41. В результате селективного растворения «избыточного» никеля соотношение количеств Pt и Ni в полученных материалах соответствовало составу Pt<sub>63</sub>Ni<sub>37</sub>. Отметим, что циклические вольтамперграммы синтезированных и обработанных Pt-Ni/C материалов имеют вид, характерный для Pt/C и Pt<sub>x</sub>M/C наноструктурных катализаторов (рис. 3), что свидетельствует о достаточно высокой поверхностной концентрации платины.

Отнесенное к единице массы металлической компоненты катализатора количество электричества, соответствующее области электрохимической десорбции водорода (E = 0,05 - 0,4 В относительно

СВЭ), оказалось несколько выше для постобработанного материала.



Рис. 3. Циклические вольтамперграммы (25 циклов) PtNi/C катализатора до (а) и после (б) коррозионной обработки. Электролит - 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, атмосфера N<sub>2</sub>, скорость развертки потенциала 100 мB/c

# 3.3. Сравнительная оценка каталитической активности Pt/C и Pt-M/C материалов в реакции электровосстановления кислорода

Сравнение циклических вольтамперграмм, полученных в насыщенных кислородом 0,5 - 1М растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на электродах, содержащих Pt/C катализаторы (20% масс. Pt) различной микроструктуры (см. рис. 2), показало, что максимум удельной активности соответствует среднему размеру наночастиц 2,6 – 2,8 нм (рис. 4). С учетом ранее полученных результатов структурного исследования можно полагать, что для наночастиц такого размера характерно оптимальное соотношение удельной площади поверхности платины и удельной каталитической активности этой поверхности. Первая определяется средним размером и размерным распределением наночастиц, вторая - формой частиц (долей поверхности, соответствующей каталитически активным граням).

Исследование поведения Pt/C и Pt<sub>x</sub>M/C (где M – Ni или Co) материалов со сходной микроструктурой и близкой загрузкой платины показало, что катализаторы на основе сплавов обладают более высокой каталитической активностью в РЭВК.

Повышение содержания легирующего компонента в катализаторах (до значения x = 2 или 1) способствует увеличению их активности, но снижает стабильность характеристик. Лучшие из синтезированных нами  $Pt_xCo/C$  и  $Pt_xNi/C$  электрокатализаторов показали более высокую удельную активность в



Рис. 4. Зависимость удельной активности *Pt/C* катализаторов в реакции электровосстановления кислорода от среднего размера наночастиц платины вдоль направления {111}. Значения силы тока определены из циклических вольтамперограмм при потенциале 0,7 В. 1М  $H_2SO_4$ , атмосфера  $O_2$ , скорость вращения диска 1000 мин<sup>-1</sup>

реакции электровосстановления кислорода в сравнении с коммерческими Pt/C материалами [1-3]. «Кислотная» обработка катализаторов приводит к понижению их активности, однако некоторые материалы и после обработки сохраняют более высокие характеристики по сравнению с коммерческими платиноуглеродными электрокатализаторами [3].

#### 3.4. Получение и свойства наноструктурных биметаллических катализаторов с неоднородным распределением металлов в наночастицах

Характер распределения компонентов в биметаллических наночастицах зависит от условий их получения, природы и концентрации металлов, состава и условий воздействия внешней среды. При исследовании Pt<sub>x</sub>Ni/C и Pt<sub>x</sub>Co/C материалов были получены данные, свидетельствующие о несоответствии состава сплава и общего соотношения количеств платины и никеля (кобальта) в материалах. Такой результат может быть обусловлен формированием наряду со сплавом оксидов металлов, неравномерным распределением компонентов в наночастицах или некоторыми другими причинами. В частности, отметим, что по результатам исследования PtCo/C катализатора методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии (СоК<sub>р5</sub> - спектр) было установлено не только наличие связей Со - Со и Со - О, но и связи, соответствующей взаимодействию валентных p – электронов кобальта с 2s – электронами углерода. Литературные данные и результаты проведенных нами экспериментальных исследований указывают на то, что даже при одновременном восстановлении металлов из их прекурсоров, образующиеся на поверхности и в порах углеродного носителя наночастицы могут быть неоднородны по своему составу.

Нами была предпринята попытка получения Pt-M/С наноструктурных материалов с заданным характером неоднорого распределения металлов (Pt и Ni,Cu,Ag) в наночастицах. Для этого химическое восстановление металла и платины из растворов соответствующих прекурсоров проводили последовательно. Характеризация полученных материалов свидетельствует о том, что наряду с металлическими наночастицами они содержат большее (Ni) или меньшее (Cu, Ag) количество оксидов соответствующих металлов. Сравнительное исследование электрокаталитической активности Pt-M/C материалов, содержащих наночастицы с более и менее равномерным распределением компонентов, позволило установить определенные различия в их поведении. Для Pt-Ag/C материалов такие отличия между Pt<sub>x</sub>Ag/C и Ag@Pt<sub>x</sub>/C катализаторами лучше наблюдаются при исследовании свежеобразованных образцов. Можно предположить, что взаимодиффузия атомов металлов в процессе хранения Ag@Pt<sub>x</sub>/C катализаторов приводит к постепенному превращению «core-shell» частиц в наночастицы более однородного сплава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гутерман В.Е., Пустовая Л.Е., Гутерман А.В., Высочина Л.Л., Боргидридный синтез Pt<sub>x</sub>Ni/C электрокатализаторов и исследование их активности в реакции электровосстановления кислорода // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 9. С. 1147-1152.
- Leontyev I.N., Chernyshov D.Yu., Guterman V.E., Pakhomova E.B., Guterman A.V. Particle size effect of carbon supported Pt-Co alloy electrocatalysts prepared by the borohydride method: XRD characterization // Applied Catalysis A: General. 2009. N 357. P. 1–4.
- 3. Размерные эффекты в наноразмерных Pt<sub>3</sub>Co/C электрокатализаторах для низкотемпературных топливных элементов / И.Н. Леонтьев, В.Е. Гутерман, Е.Б. Пахомова и др. // Российские нанотехнологии. 2009. Т.4. № 3-4. С. 42 – 47.
- 4. Влияние состава водно органического растворителя при боргидридном синтезе на состав и структуру Pt/С и Pt<sub>x</sub>Ni/С электрокатализаторов / В.Е. Гутерман, С.В. Беленов, О.В. Дымникова и др. // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 5. С. 552 - 559.
- 5. Гутерман В.Е., Беленов С.В., Гутерман А.В., Пахомова Е.Б. Способ получения катализатора для топливного элемента, Заявка на изобретение, №2008113690/04 (014178) от 07.04.2008 г. Положительное решение от 17.02.2009 г.
- Travitsky N., Ripenbein T., Golodnitsky D., Rosenberg Y., Burshtein L., Peled E. // Journal of Power Sources. 2006. N 161. P. 782–789.

#### С.В. Коробцев<sup>1</sup>, Н.В. Кулешов<sup>2</sup>, В.Н. Фатеев<sup>1</sup>

РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия (1) Московский энергетический институт (технический университет), Россия (2)

# ВОДОРОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ

#### АННОТАЦИЯ

Водородная энергетика представляется в последние годы одним из ключевых направлений для решения энергетических и экологических проблем нашей цивилизации. Водород - экологически чистый, принципиально возобновляемый энергоноситель. В данной работе представлен современный обзор возможностей применения этого уникального энергоносителя в интересах армии, авиации, флота и МЧС. Показано, что использование водорода и топливных элементов позволяет не только создать эффективные системы автономного энергообеспечения и двигатели для транспорта, но и решить при этом ряд специфических военных задач (скрытность, длительная автономность и т.п.), а также перевести действия армии на качественно иной уровень за счет глобального внедрения электроники и переведения боевых действий на «цифровую основу». В некоторых областях применения (например, гиперзвуковая авиация) водород пока просто не имеет альтернатив.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на заметные успехи в развитии водородной энергетики и топливных элементов в России, в частности для децентрализованного энергоснабжения, транспорта и ряда других областей народного хозяйства, на конференциях российскими исследователями практически не затрагиваются вопросы применения технологий водородной энергетики и топливных элементов для нужд армии, военного флота, авиации, МЧС и других специальных областей применения.

В данном докладе сделана одна из первых попыток проанализировать современное состояние проблемы и наметить основные перспективы работ в этой области в России.

Предварительный анализ развития водородных технологий для нужд армии, авиации и военноморского флота показывает, что водородное топливо будет играть все большую роль, а одним из ключевых компонентов для армии будущего станут топливные элементы (ТЭ) различных типов.

Топливные элементы в целом характеризуются высокими значениями КПД (до 70 %), т.к. идет прямое преобразование «химической энергии» в электрическую, высокой плотностью энергии, высокой удельной производительностью (низкими массо-габаритными характеристиками), автономностью, необслуживаемостью, бесшумностью в работе, высокой экологической чистотой и модульным принципом набора мощности, но в ряде случаев имеют относительно большое время выхода на номинальную мощность и на современном этапе высокую стоимость. Очевидно, что при применении топливных элементов для нужд армии, авиации и флота все эти особенности играют большую роль. Следует подчеркнуть, что применение новых наноматериалов и технологий позволяет существенно улучшить характеристики топливных элементов и снизить их стоимость, что делает разработку ТЭ для нужд армии и флота особо актуальными.



Рис. 1. Характеристики топливных элементов (удельная энергоемкость, удельная мощность) в сравнении с характеристиками аккумуляторов

Данные разработки относятся к области высоких технологий и осуществляются на базе последних достижений таких научных направлений, как катализ, электрокатализ, кинетика газофазных и гетерофазных процессов, физическая химия жидких, твердополимерных и твердых электролитов, газо- и гидродинамика, теория газодиффузионных электродов, технологий электрохимических процессов и процессов переработки топлив, технологий высокотемпературных процессов, материаловедения.

ТЭ позволяют не только создать эффективные системы автономного энергообеспечения и двигатели для транспорта, решая при этом ряд специфических военных задач (скрытность, длительная автономность и т.п.), но и перевести действия армии на качественно иной уровень за счет глобального внедрения электроники и переведения боевых действий на «цифровую основу», что позволит вести боевые действия со скоростью, не допускающей своевременного и адекватного противодействия противника.

Создание летательных аппаратов различного назначения с повышенными боевыми возможностями (гиперзвуковые управляемые ракеты, ударные БЛА (беспилотные летательные аппараты), воздушнокосмические самолеты) становится наиболее важным перспективным направлением и новым этапом развития военной авиации. Интерес к таким разработкам объясняется в первую очередь подготовкой BBC к ведению боевых действий на гиперзвуковых скоростях, обеспечивающих доминирование в воздушном пространстве, а также в космосе. На современном этапе развития науки и техники единственным реальным топливом для гиперзвуковых летательных аппаратов является водород.



Рис. 2. X-43 — беспилотный экспериментальный летательный аппарат, созданный по программе «Hyper-X», оснащен гиперзвуковым прямоточным воздушнореактивным двигателем

Использование водорода как авиационного топлива в транспортной авиации позволяет повысить дальность полета и увеличить полезную нагрузку, причем преимущества применения водорода (по сравнению с традиционным углеводородным авиационным топливом) возрастают с ростом дальности, массы и скорости летательного аппарата.

Разрабатываются также и легкие летательные аппараты с силовой установкой на основе твердополимерных топливных элементов, первый пилотируемый полёт такого самолёта (Dimona) состоялся 3 апреля 2008 года (мощность ТЭ 20 кВт). Беспилотные летательные аппараты с топливными элементами разрабатываются компаниями США, Германии и Израиля.

Водородные топливные элементы могут использоваться для бортового энергообеспечения самолётов, морских судов, крупных грузовиков. Для бортового питания наиболее перспективны высокотемпературные твердооксидные топливные элементы.

#### 2. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Основные разработки на данном этапе для военных (как впрочем, и для гражданских) нужд ведутся в первую очередь в области твердополимерных топливных элементов. Эти ТЭ рассматриваются армиями США и НАТО как основные. Большое внимание уделяется развитию прямых метанольных, а также высокотемпературных (твердооксидных и расплавкарбонатных топливных элементов). Перспективным считается разработка ТЭ с прямым окислением борогидридов.

Твердополимерные и прямые метанольные (или борогидридные) топливные элементы предназначены для создания портативных энергоустановок для персонального энергообеспечения (мощность в несколько десятков ватт), мобильных вспомогательных энергоустановок (от 0,5 до 100 кВт), резервных (аварийных) энергоустановок (1 - 10 кВт), энергоустановок для транспортных средств (от 10 до 1000 кВт), а также некоторых типов энергоустановок для стационарного децентрализованного энергообеспечения (до 1000 кВт), а высокотемпературные ТЭ в первую очередь предназначены для стационарных энергоустановок мощностью от 10 кВт до нескольких МВт.



Рис. 3. Единичный модуль (мощность 5 кВт) энергоустановки на основе твердополимерных топливных элементов (РНЦ «Курчатовский институт», ЦНИИСЭТ)

На данном этапе достигнуты значения удельной производительности более 0,5 кВт/кг (плотности тока более 1 А/см<sup>2</sup>) и плотность запасаемой энергии до 1,5 кВт·ч/кг. Дальнейший рост плотности запасаемой энергии ограничивается весом топлива, а удельная производительность может достичь 1 кВт/кг (плотности тока ~2 А/см<sup>2</sup>) к 2010-2015 гг.



Рис. 4. Демонстрационный компактный плазменный конвертор углеводородов в водород/водородсодержащий газ (РНЦ «Курчатовский институт», 10 м<sup>3</sup>/ч)

Существенной проблемой в развитии водородных технологий является проблема создания водородной инфраструктуры – проблема получения, транспортировки и хранения топлива, которая становится критической для портативных персональных и, отчасти, мобильных ТЭ. Разработанные технологии позволяют использовать для производства водорода традиционное жидкое топливо (дизельное топливо, бензин т.п.), а также метанол и природный газ.

За рубежом уже созданы опытные образцы различного типа персональных и портативных мобильных ТЭ и установок на их основе для военного применения. В ряде случаев ведется изготовление опытных партий и их крупномасштабное тестирование.



Рис. 5. Носимое оборудование современного пехотинца, которое обеспечивается энергией от портативных мобильных ТЭ

Плановое оснащения армии США и НАТО энергоустановками этого типа несколько затормозилось из-за мирового кризиса. Однако с учетом программ по созданию мини-топливных элементов для гражданской оргтехники и энергоустановок для городского транспорта следует ожидать начало перевода армии США и НАТО на персональные и мобильные твердополимерные (метанольные и водородные) ТЭ после 2010 г. и его завершение к 2025 г.

После 2010 г. также ожидается постепенное вытеснение (планомерная замена) подводными лодками с твердополимерными ТЭ большинства типов других подводных лодок.



Рис. 6. Подводная лодка класса U212 (Германия) с силовой установкой на водородных топливных элементах

Одновременно в армиях США и стран НАТО ведется создание наземного транспорта, судов, самолетов и надводного транспорта на ТЭ. Стационарные установки мощностью до 200-3000 кВт на основе высокотемпературных и твердополимерных ТЭ, предназначенные в первую очередь для резервного (аварийного) энергообеспечения особо важных военных объектов, уже разработаны и их серийное производство также можно ожидать в 2010-2015 гг. Аналогичными темпами идет разработка и внедрение водородпроизводящих систем.

В целом к 2025 г. энергоустановки на основе ТЭ могут стать основными энергоустановками в армиях НАТО, а применение водородного топлива станет существенной составляющей в системе топливообеспечения. В России имеется достаточный для развития твердополимерных и твердооксидных ТЭ для нужд армии, авиации и флота, а также для создания водородпроизводящих систем, научно-технический задел.

#### 3. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА ДЛЯ НУЖД АРМИИ, АВИАЦИИ И ФЛОТА

- Индивидуальное электроэнергообеспечение военнослужащих (портативные (носимые) топливные элементы до 50 Вт, зарядные устройства до 0,5 кВт для зарядки аккумуляторов оргтехники и пр. в подразделениях).
- Транспорт (топливные элементы для подводных лодок на уровне 100 кВт, а в дальнейшем топливные элементы для наземного транспорта и энергосистемы для надводного транспорта и т.п., а также установки для производства водорода, в том числе инфраструктура).
- Децентрализованное, включая резервное (аварийное) энергообеспечение особо важных объектов (топливные элементы для энергообеспечения штабов, госпиталей и т.п., подразделений разведки (1-20 кВт), а также соответствующие средства производства водорода).
- Компактные, мобильные водородпроизводящие комплексы для снабжения водородом энергоустановок на основе топливных элементов, а также для других нужд.
- Гиперзвуковая авиация (в том числе гиперзвуковые управляемые ракеты, ударные БЛА), авиационно-космические комплексы, транспортная авиация.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как и в гражданских применениях, использование водородных технологий для решения задач армии, флота, авиации, МЧС и т.п. обещает ряд значительных преимуществ за счет использования уникальных свойств водорода как энергоносителя (в частности, возможность его использования в качестве топлива в системах прямого преобразования химической энергии в электрическую - топливных элементах) при создании высокоэффективных систем автономного энергообеспечения и двигателей для транспорта, одновременно решая специфические военные задачи (скрытность, длительная автономность и т.п.). В некоторых областях применения (например, создающаяся гиперзвуковая авиация) водород пока просто не имеет альтернатив, а его использование позволяет создать летательные аппараты различного назначения с повышенными боевыми возможностями.

Выполненный анализ показывает, что для того, чтобы отставание от США, стран НАТО, Японии, Кореи и уже и Китая не стало необратимым, необходима концентрации усилий в России на развитии твердополимерных, метанольных и твердооксидных ТЭ, причем особое внимание в настоящий момент должно быть уделено разработке мини- и портативных топливных элементов, а также установок резервного (аварийного) энергообеспечения. Разработки РНЦ «Курчатовский институт» и МЭИ совместно с традиционными партнерами из ведущих научных центров, НИИ и производственных предприятий позволяют успешно решить эти проблемы.

#### Б.П. Нестеров

Московский энергетический институт (технический университет), Москва, Россия,

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ВОДОРОДНО-БРОМНЫЕ Электроаккумулирующие энергоустановки

#### АННОТАЦИЯ

Одними из перспективных электрохимических систем для сглаживания пиковых электрических нагрузок и накопления электроэнергии могут быть комбинированные электрохимические энергоустановки на основе системы бромистый водород-бром-водород. Эта система имеет существенное преимущество перед никель-кадмиевыми и никель-водородными аккумуляторами по массе, по стоимости, по значению токов заряда, по КПД и по массе перед энергоустановками на основе кислородноводородных элементов. Эти преимущества связаны с возможностью создания обратимого бромного электрода, что позволяет совместить процесс преобразования электроэнергии в одной батарее электрохимических элементов бромно-водородных элементов. Наши исследования показали, что в качестве электродных и конструкционных материалов целесообразно использовать графитовые, полимерные и композитные. На основе бромноводородных элементов могут быть разработаны энергоустановки и аккумуляторы с удельной мощностью и удельной электроэнергией на единицу массы соответственно до 100 Вт/кг и до 150 Вт ч/кг.

Анализ литературных данных, например [1,2], показывает, что рассматриваемая проблема находится в начальной стадии исследования – ведутся поисковые работы по созданию бромного и водородного электродов, работающих в водных растворах бромистоводородной кислоты и в присутствии сильного окислителя – жидкого брома. Для водородного электрода предлагается использовать в качестве носителя графит, катализатора – платину и палладий. Для бромного электрода – электродный графит без платинового катализатора. В качестве мембраны предлагается использовать мембрану типа Nafion (российский аналог МФ 4 СФ).

В наших поисковых работах были исследованы скорости окислительно-восстановительных процессов на графитовом пористом водородном электроде с платиновым катализатором и бромном электроде из электродного графита.

Наши потенциодинамические, потенциометрические и гальваностатические исследования на стационарных графитовых, вращающихся платиновом и графитовом электродах в растворах бромистоводородной кислоты (1-8 моль/л) и брома (0,1 - 2,3 моль/л) показали следующие результаты: коэффициенты диффузии водорода и брома ~  $6 \cdot 10^{-5}$  ~  $1,4 \cdot 10^{-5}$  См  $^2$  /с, константа скорости окисления водорода на платине ~ 0,012 см · с<sup>-1</sup>.

Восстановление брома и окисление бромиона при малых токах на графите протекает в области истинной кинетики. Не установлено сильного влияния адсорбции бромиона на окисление водорода и восстановления его иона на платинированном графитовом электроде в растворе бромистоводородной кислоты.

Водородный электрод в режиме накопления энергии (электролиз) работает как жидкостногазовый, в режиме генерации электроэнергии как газожидкостный:

$$2 H Br = H_2 + Br_2.$$
 (1)

В качестве водородного нами был выбран электрод с платиновым катализатором (2-4 мг/см<sup>2</sup>) на малозольном графите типа ГМЗ с общей пористостью 20-30 %. Поляризация водородного электрода в режиме накопления энергии представлена на рис. 1 и 2 и составляет десятки милливольт как в режиме накопления, так и в режиме генерации в интервале плотностей тока 500 -2000 А/м и при концентрации бромистоводородной кислоты 5-6 моль/ л в присутствии менее 0,05 моль/л брома при температуре 350-370 К.



Рис. 1. Зависимость тока от потенциала для водородного электрода при различных концентрациях бромистоводородной кислоты. Цифры на кривых – концентрация HBr в молях на литр, t = 20 °C

Бромный электрод в режиме накопления и генерации энергии работает как жидкостножидкостный. Для бромного электрода использовался малозольный элементный графит с пористостью 40-50 %. Поляризации при тех условиях, что и для водородного электрода и насыщенном бромом растворе бромистоводородной кислоты (около 3 % брома) составляли 20 – 50 милливольт.

Поляризационные кривые при восстановлении ионов водорода имеют линейную зависимость до 4000 А/м<sup>2</sup> в довольно широкой области потенциалов и малую поляризацию в концентрированных раст-



Рис. 2. Поляризация водородного электрода, *T* = 293 К

ворах бромистоводородной кислоты (10 mB при 3000 А/м<sup>2</sup>). При окислении водорода при p = 1 МПа, токе 1500 А/м<sup>2</sup> и T = 345 К поляризация электрода – 30 mB.

Анализ зависимости скорости восстановления ионов водорода от концентрации бромистоводородной кислоты показывает, что ток возрастает с увеличением концентрации и достигает насыщения в 5-6 молярных растворах НВг. Снижение поляризации от увеличения температуры при восстановлении ионов водорода и окислении водорода составляет соответственно ~ 0,001 в/°С и ~ 0,0003 в/°С (рис. 3).

Бромно-водородный электрохимический элемент может представлять собой четырёхкамерную ячейку, состоящую из водородной и бромных камер, разделенных мембраной.

Сравнительный термодинамический анализ бромно-водородных электрохимических элементов (электролизных, топливных, комбинированных) с кислородно-водородными показывает однозначное преимущество бромно-водородных (рис. 4) [3].

При плотности тока 2000  $A/M^2$  для электролиза водного раствора бромистоводородной кислоты в элементе КПД = 0,91; для электролиза воды в элементе КПД = 0,65. Для топливных элементов в системе комбинированной энергоустановки:



Рис. 3. Зависимость плотности тока на водородном электроде при различных температурах. Концентрация HBr = 5 моль/л



Рис. 4. Зависимость эксергетических КПД бромоводородных электрохимических элементов (1-4) и кислородно-водородного (5) от плотности тока при T = 25 °C, p = 0,1013 МПа, C = 5 моль/л: 1,2,3,4,5 – КПД соответственно электролизного, топливного элемента (полезные продукты – электроэнергия и HBr), топливного элемента (полезный продукт – электроэнергия), комбинированного кислородно-водородного элемента

бромно-водородный элемент имеет КПД = 0,91; кислородно-водородный элемент - 0,78.

На рис. 5 представлен вариант технологической схемы водородно-бромной комбинированной энергоустановки совмещенного типа.

Достоинство совмещенной схемы состоит в реализации режима накопления электроэнергии и ее генерации в одной и той же батарее электрохимических элементов.

В режиме накопления электроэнергии водный раствор бромистого водорода из подсистемы его хранения 13 направляется насосом 11 в батарею. Элементы этой батареи состоят из четырех камер – по две камеры у водородного и бромного электродов. В этом режиме водородный электрод работает как жидкостно-газовый, идет электролиз водного раствора бромистого водорода. Образовавшаяся газожидкостная смесь из водородной камеры батареи поступает в сепаратор газожидкостной смеси 9. После сепаратора водород направляется на промыв-



Рис. 5. Технологическая схема водородно-бромной комбинированной энергоустановки.

ку в устройство 7, а затем дебромируется в аппарате 6 и осушается в аппарате 3. Осушенный водород абсорбируется в контейнере *l* с интерметаллидом Ti-Fe в необходимых количествах.

В режиме накопления электроэнергии бромный электрод генерирует бром по реакции (1). В этом режиме, как и в режиме генерации, бромный электрод работает как жидкостно-жидкостный. Образующийся на электроде бром частично растворяется в водном растворе бромистоводородной кислоты, частично образует в нём жидкостно-жидкостную эмульсию и направляется из бромных камер элементов батареи в хранилище раствора и брома 13. В нём эмульсия расслаивается. Бром хранится в нижней части емкости 13, раствор бромистого водорода - в верхней. В хранилище 13 встроен теплообменник 14, который охлаждает электролит, нагретый в батарее элементов. Часть теплоты, выделяющейся в батарее, направляется на десорбцию водорода. Циркуляция теплоносителя в контуре контейнер водорода - хранилище раствора осуществляется насосом 4. В режиме генерации электроэнергии водородные электроды батареи работают как газодиффузионные. К их тыльной стороне из хранилища водорода поступает десорбированный водород через редуктор 2, ограничительный клапан 5 в элементы батареи 8. Неиспользованный в батарее водород может быть возвращен либо в хранилище водорода, либо может быть организован контур циркуляции водорода (на рис. 5 показано штрихами).

В режиме генерации водный раствор бромистого водорода насосом 11 подается в три камеры элементов батарей – в фронтальную водородного электрода и в фронтальную и тыльную бромного электрода. Насос 12 откачивает бром из нижней части емкости, хранящий водный раствор бромистого водорода и бром, и дозирует его в трубопровод бромных камер в раствор бромистого водорода.

В режиме накопления электроэнергии линия бромного насоса отключается клапаном 10 и отключается сам насос *12*.

Рассмотрение функционирования подсистем технологической схемы позволяет оценить некото-

рые параметры, при которых будут функционировать аппараты. Батарея предположительно будет функционировать при T = 343 - 373К, подсистема хранения бромистого водорода и брома — при T = 320—340 К, подсистема хранения водорода — при 313 – 343 К.

Наши исследования показали, что на основе бромно-водородных элементов могут быть разработаны энергоустановки и аккумуляторы с удельной мощностью и удельной электроэнергией на единицу массы соответственно до 100 Вт/кг и до 150 Вт ч/кг.

Поисковые исследования показали, что разработка водородно-бромной системы находится в начальной стадии. Для её осуществления необходимо выполнить фундаментальные и прикладные исследования:

 исследовать механизмы окислительновосстановительных процессов как на графитовых электродах, так и в объёме растворов;

 исследовать макрокинетику графитовых электродов и на этой основе предложить оптимальные структуры водородного и бромного электродов;

разработать технологию изготовления бромного и водородного электродов;

 разработать конструкции электрохимических элементов, батарей и подсистем энергоустановки, выдерживающих окислительную среду брома;

создать методические основы проектирования энергоустановок;

 организовать опытное или серийное производство энергоустановок и аккумуляторов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cnobloch H., Fischer O.W./ Some basis aspects of the hydrogen/bromine system for the storage of electrical energy.32 nd Meet. Int. Soc. Electrochemistry, Dubrovnik. 1981. Extend.
- Fischer O,W., Cnobloch H. Die Brom-electrode in einem H<sub>2</sub>/Br<sub>2</sub> - Spichersustem fur elektrische Energie: Dechemo-Monogrphien. Band 92. Verlag Chemie, Weinheim – New York, 1982.
- Нестеров Б.П. Системно-термодинамический расчет и анализ технологических схем электрохимических энергоустановок. М.: Издательский дом МЭИ, 2007. 136 с.

С.И. Нефедкин<sup>1</sup>, О.В. Холичев<sup>1</sup>, Н.Г. Седельников<sup>2</sup>, А.М. Фатюшин<sup>2</sup>, И.В. Киселев<sup>1</sup>

Московский энергетический институт (технический университет) (1) ГИНАЛМАЗЗОЛОТО, Москва (2)

## ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ВАКУУМНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЧЕРНИ

#### АННОТАЦИЯ

Представлены результаты исследования характеристик анода для водород-воздушного топливного элемента, полученного путем нанесения платиновой черни на газодиффузионный слой методом магнетронного напыления в вакууме. На основе структурных и электрохимических исследований показано, что вакуумные технологии позволяют получать контролируемые по толщине черни благородных металлов на фронтальной поверхности микропористого слоя газодиф-фузионного электрода, проявляющие высокую активность в реакции анодного окисления водорода.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Для коммерчески обоснованного применения энергетических модулей на базе водородвоздушных топливных элементов (ТЭ) с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) содержание платины в электродах-катализаторах должно быть снижено до 0,2 мг/см<sup>2</sup>, а значение удельной мощности должно составлять не менее 0,6 Bт/см<sup>2</sup> [1]. В связи с этим в исследовательских центрах проводится большое количество исследований, направленных на разработку активных газодиффузионных электродов с малой закладкой в катализатор благородного металла.

Для формирования каталитического слоя на поверхности газодиффузионного электрода (ГДЭ) используются различные способы. Среди них можно выделить такие как прокатка, трафаретная печать, аэрозольное нанесение катализатора с раствором Нафиона, восстановление платины из раствора ее соли и т.п. В публикациях встречаются альтернативные методы, такие как использование пучка ионов для переноса частиц платины на бумагу Е-ТЕК [2-4].

Большой интерес представляет использование вакуумной технологии нанесения тонких пленок, позволяющей выращивать каталитические композиции в виде контролируемых по составу и толщине благородных металлов.

Описанная в данной статье методика вакуумного напыления катализатора позволяет создать уникальную структуру каталитического слоя в виде черни напыляемого металла и тем самым повысить электрохимические характеристики ГДС.

#### 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 2.1. Приготовление катализатора

В качестве основы для нанесения катализатора использовась углеродная бумага марки Sigracet 10bb (толщина 0.42 мм, пористость 84 %) с микропористым подслоем (МПС). Нанесение катализатора на фронтальную поверхность микропористого углеродного слоя ГДЭ осуществлялось методом катодного напыления с использованием магнетронного устройства. Разработанная нами на базе этого метода технология позволяет управлять совершенством и структурой наносимых слоев от квазиаморфного состояния до высокой степени текстурированности. Адгезионная прочность покрытий, получаемых используемым нами методом в сочетании с предварительной ионной очисткой, много больше, чем у пленок, наносимых вакуумным испарением или химическим осаждением. Кроме того, что очень важно, метод магнетронного напыления обладает высокой производительностью.

Скорость напыления составляла 1-3.10<sup>-4</sup> г/мин·см<sup>2</sup>. Адгезионная прочность покрытий обеспечивалась высокой энергией конденсирующихся частиц (5-10 эВ). Использовалась специально разработанная методика, позволяющая получать дисперсные каталитические композиции в виде контролируемых по составу и толщине черней благородных металлов. Схема полученного газодиффузионного электрода (ГДЭ) показана на рис. 1.



Рис. 1. Газодиффузионный электрод: *1*- газодиффузионный слой; *2* - мелкопористый углеродный слой (сажа); *3* - каталитический слой (чернь)

#### 2.2. Структурные измерения

Для исследования пористой структуры ГДЭ, применяли метод эталонной контактной порометрии (ЭКП). В методе ЭКП для определения порограммы образца используются закономерности капиллярного равновесия с эталоном, порограмма которого известна [5-6]. Его существенным преимуществом перед методом ртутной порометрии является возможность дифференцировать гидрофобные и гидрофильные поры [6]. Распределение по радиусам всех пор может быть получено при использовании в качестве смачивающей жидкости октана, по отношению к которому все поры являются гидрофильными. Использование в качестве смачивающей жидкости воды позволяет определить только гидрофильные поры. Исследования методом ЭКП проводились на автоматизированном поромере фирмы Porotech (Porotech (Канада), который позволяет получать порограммы дисперсных образцов в диапазоне 2 нм - 3 мкм [5]. Каждый исследованный образец ГДС представлял собой диск диаметром 20 мм. Использовались фирменные эталоны Porotech. В качестве рабочих жидкостей брали октан сорта ACS (99,99 %) и деионизированную воду (>10 Мом).

Для получения изображений каталитических композиций применялся настольный электронный сканирующий микроскоп ТМ-1000 фирмы Hitachi и растровый электронный микроскоп JSM-6390LA фирмы Jeol (Япония).

#### 2.3. Электрохимические измерения

Для проведения электрохимических исследований катализаторов использовался потенциостат с опцией измерения импеданса «PARSTAT 2273» фирмы PAR (США). Импеданс снимался в диапазоне частот 100 МГц до 100 кГц [7]. Для определения активности анода водород-воздушного топливного элемента использовался «плавающий» газодиффузионный электрод в электрохимической ячейке, представленной на рис. 2. Электрод (рис. 2) представлял собой круглую матрицу площадью 1 см<sup>2</sup> с титановым токоотводом, который приклеивался углеграфитовым клеем к тыльной стороне ГДС. При проведении измерений электрод касался раствора электролита- 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для очистки раствора от растворенных газов использовалась продувка раствора электролита водородом. Водород (99,99%) получали в электролизере с твердым полимерным электролитом и дополнительно очищали в металлогидриде. Во время измерений водород под небольшим избыточным давлением подавался в ячейку над раствором электролита. Для получения поляризационных кривых использовалась анодная развертка потенциала (скорость 50 мВ/сек) от стационарного значения. В качестве вспомога-тельного электрода использовалась фольга из платинированного титана, а в качестве электрода сравнения сульфат-ртутный электрод.

#### 2.4. Элементный анализ

Для определения элементного состава катализатора использовался метод рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL Optim'X фирмы Thermo SCIENTIFIC Данный прибор укомплектован рентгеновской трубкой мощностью 50 Вт с Rh-анодом, гониометром SmartGonio и использовался с программным обеспечением OXSAS 1.1 [8].

Элементный состав поверхности электродов на глубину до 1 мкм проводился на рентгеновском анализаторе состава Magix фирмы Philips (Голландия) и анализаторе энергетических спектров фирмы Bruker.



Рис. 2. Схема электрохимической ячейки для исследования активности газодиффузионного электрода по методике «плавающий электрод»: 1 – газодиффузионный электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – вспомогательный электрод; 4 – канал подачи водорода; 5 – канал отвода водорода; 6 – гидрозатвор; 7 – герметичная крышка; 8 – краны

#### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Элементный состав

Результаты измерений элементного состава катализатора, напыленного на гладкий инертный образец (ситалловая подложка) показал, что он состоит из примерно из 75 % платины и 20 % иридия. Остальные элементы находятся в следовых количествах и максимальное содержание одного из них не превышает 0.739 %. Удельное содержание катализатора на подложке составляет 0,36 мг/см<sup>2</sup>. Представленные на рис. 3 спектры исходного образца газодиффузионного электрода и аналогичного с нанесенным катализатором показывают появление на поверхности спектров элементов каталитического слоя для платины и снижение доли углерода.

#### 3.2.Структурные измерения

На рис. 4 представлены интегральные кривые распределения объема пор исходного газодиффузионного электрода Sigracet 10bb (кривые 1 и 2) и аналогичного, на микропористый слой (МПС) которого нанесен платино-иридиевый катализатор (кривые 3 и 4). Анализ порограмм 1 и 3, снятых при использовании в качестве рабочей жидкости октана (смачивает все поры) и порограмм 2 и 4, снятых при использовании в качестве рабочей жидкости воды (смачивает гидрофильные поры) подтверждает, что микропористый углеродный слой (МПС), нанесенный на фронтальную границу ГДС имеет гидрофобные поры радиусом в диапазоне 50-500 нм. Как известно, использование гидрофобных пор в МДС за счет внедрения ~5 % «Nafion» позволяет видоиз-



Рис. 3. Спектры исходного образца газодиффузионного электрода (a) и аналогичного с нанесенным катализатором ( $\delta$ ).



Рис. 4. Интегральные порограммы распределения гидрофильных пор по размерам для подложки с нанесенным катализатором: *1*-ГДС на октане; *2*-ГДС с катализатором на октане; *3*-ГДС с катализатором на воде; *4*-ГДС на воде

менить механизм отвода воды с катода ТЭ [9]. Также видно, что крупные газовые поры гидрофильные, они занимают основной объем ГДС и имеют радиус от 10 до 50 мкм.

Анализ дифференциальных порограмм в диапазоне до 1000 нм позволяет получить информацию о структурных характеристиках МПС и КС (рис. 5). Так как МПС содержит в основном гидрофобные поры, то их структуру определяли при использовании в качестве рабочей жидкости октана. Как видно из рис. 5,*a* структура МПС не регулярна и имеет в своем составе поры в диапазоне радиусов от 3 до 70 нм. В этой структуре есть наноразмерные гидрофильные поры радиусом ~ 5 нм (рис. 5, $\delta$ ).



Рис. 5. Дифференциальные порограммы микропорис-того слоя (МПС) газодиффузионного электрода: a – без нанесенного катализатора (на октане);  $\delta$  – без нанесенного катализатора (на воде); s – с нанесенным катализатором (на воде)

После напыления на МПС каталитической черни на порограммах появляется новая гидрофильная структура (рис. 5,*в*), которая также не является регулярной (как и подложка из МП) и также имеет поры в диапазоне радиусов от 3 до 70 нм.

Таким образом, при нанесении каталитической черни методом вакуумного напыления на фронтальную поверхность МДС она распределяется на мелкодисперсной поверхности углеродного носителя в виде наноструктуры, повторяющей структуру МПС.

На рис. 6 представлены увеличенные изображения платина-иридиевой каталитической черни, нанесенные на гладкие частицы диаметром 4-6 мкм. Особенностью напыленной структуры катализатора на гладкую подложку является черный матовый цвет поверхности. Как видно, гладкие частицы покрываются «шубой» в виде структуры кораллов с веточками из каталитических образований. Данная структура имеет характерные размеры пор радиусов ~ 10 нм и от 800 до 2000 нм. Однако, такая структура не обнаружена при порометрических исследованиях ГДС с нанесенным на дисперсный МПС катализатором (рис. 4,6). Это указывает на значительное влияние подложки на структурные показатели получаемых каталитических композиций.



Рис. 6. Увеличенные в 30 000 раз изображения платина-иридиевой каталитической черни на поверхности гладких частиц карбонильного никеля (0,36 мг/см<sup>2</sup>)

Четкие изображения структуры катализатора, напыленного в виде черни на дисперсную поверхность углеродного микропористого слоя ГДЭ не удалось получить. Тем не менее, очевидно, что на границе гидрофильной каталитической черни и гидрофобного МДС формируется смешанная нанопористая структура с убыванием доли каталитического компонента вглубь МПС.

Примерные параметры структуры элементов ГДЭ на основе углеродной бумаги Sigracet 10bb с нанесенным катализатором на основе каталитической черни представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры элементов газодиффузионного электрода на основе углеродной бумаги Sigracet 10bb

Показатель	КС	МПС	ГДС
Пористость	~20-30	~50	84
Средний радиус пор, мкм	0,003-0,08	0,003-0,08	~10
Толщина, мкм	5-30	10-100	420

#### 3.3.Электрохимические исследования

При контакте исследуемого электрода с раствором электролита в 3-электродной электрохимической измерительной ячейке (см. рис. 2) образуется трехэлектродная граница, на которой протекает реакция анодного окисления водорода в кислом растворе электролита с тыльным подводом водорода. Скорость данной реакции определяется протяженностью трехфазных участков электрохимической реакции, активностью катализатора, температурой и транспортными ограничениями при подводе реагента в зону реакции.

На рис. 7 представлены анодные поляризационные характеристики анодного окисления водорода на «плавающем» газодиффузионном электроде (Sigracet 10bb) без катализатора (1) и аналогичного с нанесенным платино-иридиевым катализатором (2) при различных температурах. Для сравнения при температуре 30 °C показаны аналогичные характеристики для коммерческого ГДС, с содержанием платины 2.1 мг /см<sup>2</sup> (4).



Рис. 7. Поляризационная характеристика анодного окисления водорода на «плавающем» газодиф-фузионном электроде в 1м H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  $I - \Gamma Д Э$  без катализатора; 2 - коммерческий катализатор при 30 °C (Pt-2.1 мг/см<sup>2</sup>); 3 - ГД Э (Sigracet 10bb) с нанесенным платино-иридиевым катализатором (0,36 мг/см<sup>2</sup>) при температуре 30 °C; 4 - электрод 3 при температуре 70 °C; скорость развертки потенциала 50 мB/с

Как видно, исходная углеродная бумага Sigracet 10bb не проявляет активность в данной реакции. Исследуемый катализатор имеет высокую активность, которая возрастает с увеличением температуры процесса. Наклон поляризационной кривой сравним с наклоном кривой для коммерческого ГДС с содержанием платины 2.1 мг /см<sup>2</sup>. Однако при повышении поляризации процесса появляются диффузионные ограничения, которые увеличивают поляризацию в целом. При этом сама поляризационная характеристика отклоняется от прямолинейного значения. На диффузионные ограничения подвода водорода в зону реакции указывают и результаты импедансных измерений электрода (рис. 8). Как видно, с ростом значения анодной поляризации эти ограничения становятся существенными. Вместе с тем, как видно из рис. 9, удельная активность исследуемого катализатора, приведенная к единице массы платины, для исследуемого катализатора оказалась выше, чем для коммерческого электрода.



Рис. 8. Годограф электрохимического импеданса газодиффузионного электрода (1) и аналогичного с нанесенным платиноиридиевым катализатором (2-4) (0,36 мг/см<sup>2</sup> при E= 0.1B (2), E= 0.2B (3), E= 0.3B(4) T=30°C, Электролит 1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Рис. 9. Анодная поляризационная характеристика анодного окисления водорода на «плавающем» газодиффузионном электроде: 1 - ГДС с коммерческим катализатором (Pt-2.1 мг/см<sup>2</sup>); 2 - ГДС (Sigracet 10bb) с платиноиридиевым катализатором (0,36 мг/см<sup>2</sup>) при 30 °С; 3 - ГДС с платиноиридиевым катализатором (0,36 мг/см<sup>2</sup>) при 70 °С; Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Электролит 1 н  $H_2SO_4$ , T = 30 °С

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представленые результаты исследования характеристик анода водород-воздушного топливного элемента показали, что вакуумные технологии позволяют получать контролируемые по толщине каталитические композиции в виде черни благородных металлов на фронтальной поверхности микропористого слоя газодиффузионного электрода. Такой электрод показал высокую активность в реакции анодного окисления водорода, которая может быть дополнительно повышена за счет оптимизации состава катализатора и массообменных процессов в газодиффузионном электроде. Финансирование работы осуществлялось в рамках Государственного контракта с Федеральным агентством по науке и инновациям от 18 июня 2008 г. № 02.552.12.7046.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ТЭ топливный элемент
- ТПЭ твердый полимерный электролит
- ГДЭ газодиффузионный электрод
- МПС микропористый слой
- ЭКП метод эталонной контактной порометрии
- КС каталитический слой
- Е потенциал, В
- i плотность тока, А/см<sup>2</sup>
- Z'- активная составляющая импеданса
- Z``- реактивная составляющая импеданса

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- TIAX LLC Cost Analyses of Fuel Cell Stacks/System/ DE-FC 02-99EE50587/ Hydrogen and Fuel Cells Merit Review Meetig, Berkly 19-22 may 2003.
- Saha M.S., Gulla A.F., Allen R.J., Mukerjee S. Electrochim. Acta 51 (2006).PP. 4680–4692.
- Gulla A.F., Saha M.S., Allen R.J., Mukerjee S. Electrochem. Soc. 153 (2006). PP. A366–A371.
- Gulla A.F., Saha M.S., Allen R.J., Mukerjee S. Electrochem. Solid State Lett. 8 (2005). PP. A504–A508.
- 5. www.porotech.net
- Y.M. Volfkovich, VS. Bagotzky, V.E. Sosenkin, I.A. Blinov, The standard contact porosimetry, Colloids Surf. A 187-188 (2001) 349-365.
- Нефедкин С.И. Физико-химические методы исследований в технологиях водородной энергетики. М.: Издательский дом МЭИ, 2008, С. 207.
- 8. www.thermotechno.ru
- Cindrela L., Kannan A.M., Saminathan J.F., Y. Ho, J.Wertz. Gas diffusion layer for proton exchange membrane full cells-A revie //Journal of Power Sources. 2009. P. 1-15.

### А.С. Стихин

Открытое акционерное общество «УЭХК», г. Новоуральск, Россия

## ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ЩЕЛОЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Уральский электрохимический комбинат (УЭХК) занимается разработками щелочных топливных элементов (ТЭ) уже более 40 лет. Вначале это были щелочные ТЭ (ЩТЭ) с циркулирующим электролитом, а затем ТЭ с матричным электролитом. По первому варианту был разработан электрохимический генератор (ЭХГ) «Волна», а по второму – «Фотон». Внешний вид этих генераторов представлен на рис. 1. Что дал переход к матричному электролиту, наглядно видно из табл. 1. Сравнительные вольт-амперные характеристики (ВАХ) усреднённых ТЭ этих генераторов представлены на рис. 2.





Рис. 1. ЭХГ «Волна» (а) и ЭХГ «Фотон» (б)

<i>гаолица 1.</i> Сравнительные характеристики Элг Фотон» и «волна	Таблица І	l. (	Сравнительные ха	рактеристики Э	ЭХГ	' Фотон» и	«Волна»
--	-----------	------	------------------	----------------	-----	------------	---------

Vapartanuctura	ЭХГ «Волна» с циркулирующим	ЭХГ «Фотон»		
Ларактеристика	электролитом	с матричным электролитом		
Напряжение, В	27-37	27-37		
Удельная мощность, кг/кВт	65	14,5		
Основной конструкционный материал	Магний	Никель		
Плотность тока при номинальной мощности, мА/см <sup>2</sup>	100	220		
Ресурс, ч	$500 - 1\ 000$	5 000 - 7 000		



Рис. 2. ВАХ усреднённого ЩТЭ ЭХГ с циркулирующим и матричным электролитом

Для сравнения на этом же рисунке приведены вольт-амперные характеристики перспективного ЩТЭ с матрицей толщиной 100 мкм и ВАХ топливного элемента с полимерной мембраной фирмы Siemens, генератор которой установлен на подводной лодке проекта 212 [1].

Видно, что жидкостный ЭХГ сильно проигрывает матричному по вольт-амперным характеристикам, по удельной мощности, несмотря на то, что рамки ТЭ «Волны» изготавливались из магния, а каркас «Фотона» – из никеля, и особенно по ресурсу, причём матричный ТЭ имеет более высокие ВАХ даже после 5000 ч функционирования. Поэтому мы считаем матричные ТЭ более перспективными и все наши дальнейшие работы были сосредоточены на этом типе ТЭ.

В 70-80-е годы прошлого столетия на УЭХК была проведена разработка и организовано опытное произволство электрохимических генераторов (ЭХГ) «Фотон» на базе щелочного матричного топливного элемента площадью 176 см<sup>2</sup> (ТЭ176) [2,3]. Разработанная конструкция позволяет создавать энергоустановки мощностью до 300 кВт. Так, были разработаны ЭХГ для демонстрационных электромобилей Антэл-1 (40 кВт) и Антэл-2 (25 кВт) (АвтоВАЗ), макетный образец батареи топливных элементов (БТЭ) для энергоустановки «Кристалл-27ЭУ» (55 кВт) (ЦКБ МТ «Рубин») [4], макетный образец ЭХГ (50 кВт) (ВНИИЖТ). Однако необходимость повышения мощности энергоустановок послужила основанием для разработки БТЭ нового поколения.

В период 2006-2009 гг. на ОАО «УЭХК» была проведена разработка топливного элемента площадью 700 см<sup>2</sup> (ТЭ700), в основу конструкции которого были заложены надежно зарекомендовавшие технические решения, использованные в ЭХГ «Фотон». Однако увеличение рабочей площади в четыре раза, а также постановка задачи снижения стоимости БТЭ и увеличения ее удельных характеристик внесли свои коррективы в конструкцию и технологические подходы изготовления ТЭ700. Были использованы более дешёвые материалы и разработаны новые технологии изготовления комплектующих, позволяющие организовать технологические процессы их производства в непрерывной «бесконечной» ленте. Разработано серебряное покрытие кислородных электродных подложек и биполярной рамки вместо золотого, что позволило заметно снизить стоимость, в том числе за счет исключения трудоемких операций по золочению. Уменьшена толщина никелевой ленты биполярной рамки с 0,15 мм (ТЭ176) до 0,06 мм (ТЭ700), что позволило снизить массу и стоимость последней. Результатом этой новой разработки является и сокращение в четыре раза (с 40 до 10 мг/см<sup>2</sup> и менее) расхода металлов платиновой группы на единицу рабочей площади без ухудшения активности электродов. Для сравнения отметим, что в энергоустановке на полимерных ТЭ фирмы Siemens, установленной на подводной лодке проекта 212, навеска катализатора составляет 8 мг/см<sup>2</sup> [1].

Внедрены и некоторые новые конструкторские решения. Например, вместо двух фланцев в ЭХГ «Фотон», через которые осуществляются подача и отвод реагентов в БТЭ700, применён средний фланец. Разработка среднего фланца позволила провести последовательную коммутацию топливных элементов в БТЭ до напряжения 450 В. Проведена разработка конструкторской и технологической документации на комплектующие щелочного матричного топливного элемента с рабочей поверхностью 700 см<sup>2</sup> и на ключевые комплектующие БТЭ (концевые пластины, средний фланец, шпильки, токовыводы и т.д.). Спроектировано, изготовлено, модернизировано более 150 позиций оснастки, нестандартного и стандартного оборудования, позволяющих вести технологические процессы для деталей большего (до 330 мм) диаметра. Подготовленное таким образом опытное производство с целью проведения ОКР для подтверждения расчетных операционных параметров без дополнительных капиталовложений позволяет изготавливать две полноформатные БТЭ в год.

Для сравнения на рис. З показаны электроды с рабочей площадью 176 и 700 см<sup>2</sup>. ТЭ с рабочей площадью 700 см<sup>2</sup> могут быть использованы для изготовления батарей мощностью до 150 кВт, ЭХГ мощностью до 300 кВт и энергоустановок мощностью в несколько МВт. В настоящее время завершается изготовление 2-х батарей мощностью 100 кВт на этих ТЭ. Внешний вид батарей с электродами 176 и 700 см<sup>2</sup> показан на рис. 4.



Рис. 3. Электроды с рабочей площадью 176 и 700 см<sup>2</sup>

Более подробно работы по созданию батареи с электродами 700 см<sup>2</sup> и её характеристики будут доложены на секции по топливным элементам.

Дальнейшие работы по ТЭ по сути дела предполагают разработку нанотехнологий для такой перспективной области, какой является водородная энергетика, основой которой являются электрохигенераторы (ЭХГ) на водородномические кислородных топливных элементах (ТЭ). Изготовление же ТЭ с приемлемыми характеристиками предполагает широкое использование нанотехнологических процессов, при этом специалисты ОАО «УЭХК» опираются на 40-летний опыт разработки ЭХГ и более чем 50- летний опыт создания пористых структур с размерами пор от 20 нм до 100 нм. Учитывая существующий уровень разработки этих элементов в нашей стране возможен выход и на мировые рынки.



Рис. 4. Батареи топливных элементов с рабочей поверхностью 176 и 700  $\mbox{cm}^2$ 

Основными направлениями создания коммерчески пригодных ТЭ являются:

– снижение содержания драгоценных металлов в катализаторе через внедрение нанотехнологических процессов до 2 мг/см<sup>2</sup> на первом этапе, с последующим уменьшением этого показателя до величины менее 1 мг/см<sup>2</sup> и с проработкой возможности их замены на недрагоценные материалы;

 – разработка непрерывной ленточной нанотехнологии изготовления пористой мембраны электролитоносителя, не содержащей асбеста;

 – разработка нанотехнологии изготовления методом непрерывной прокатки пористых электродных подложек и замена ими никелевой сетки.

Кроме этого, в целях удешевления стоимости батареи ТЭ и снижения её веса некоторые никелевые конструктивы ТЭ должны быть заменены пластмассовыми.

Прежде чем перейти к вопросу о функционировании ЩТЭ в случае использования в качестве окислителя воздуха отметим, что, по нашему мнению, первый этап внедрения ТЭ в энергетику должен предполагать их использование в энергоустановках специального назначения: космос, подводные лодки, ж/д транспорт для работы в тоннелях. Не вызывает сомнения, что во всех этих случаях в качестве окислителя предпочтительнее использовать вместо воздуха кислород, а в этом случае щелочные матричные ТЭ не имеют себе равных как по вольт-амперным характеристикам, так и по ресурсу при работе многоэлементных сборок в условиях циклических нагрузок.

В настоящее время Россия чрезвычайно отстаёт от зарубежных стран (США, Европа, Япония, Китай и т.д.) в области всех типов ТЭ, кроме щелочных. Работы, которые начаты под финансирование Министерства образования по ТЭ с полимерной мембраной, ведутся по заявлению самих разработчиков (Институт судовой энергетики, С-Петербург) практически в полном объёме на импортных комплектующих [5], что не может не поставить даже при положительных результатах разработки Россию в зависимость от иностранных государств.

Использование щелочных ТЭ в наземных условиях ограничивается карбонизацией электролита при использовании в качестве окислителя воздуха, т.е. взаимодействием CO<sub>2</sub> с KOH с образованием карбоната калия.

Наши исследования показали, что возможна непрерывная электрохимическая очистка воздуха от CO<sub>2</sub>, при этом такая очистка возможна двумя способами.

В первом случае модуль очистки должен работать в режиме топливного элемента (ТЭ), т.е. на катод подаётся воздух, а на анод — водород. При этом на катоде происходит химическое поглощение углекислого газа. Одновременно здесь же протекает обычная для ТЭ реакция поглощения кислорода из воздуха. На аноде вместе с реакцией усвоения водорода будет протекать реакция декарбонизации электролита.

Эксперименты показали, что последняя реакция идёт тем интенсивнее, чем выше плотность тока [6]. Преимущество этого метода в том, что в процессе очистки воздуха одновременно идёт выработка электроэнергии. Неудобен же этот способ тем, что здесь необходимо иметь постоянную продувку водорода, поскольку в водородной камере постоянно идёт накопление  $CO_2$ . Вместе с этим следует отметить, что этот способ с успехом может быть использован для периодической декарбонизации электролита находящихся в работе ТЭ.

Второй способ заключается в использовании процессов, протекающих в так называемом кислородном электрохимическом насосе, когда на электроды, опущенные в щелочной электролит, подаётся напряжение, при этом на катоде кислород поглощается, а на аноде он выделяется.

Если же теперь в катодную камеру вместо кислорода подать воздух, то вместе с электрохимической реакцией пойдёт реакция карбонизации электролита. На аноде же вместе с реакцией выделения кислорода начинается выделение CO<sub>2</sub>.

Поглощение и выделение  $CO_2$  в таких условиях подтверждено экспериментально, расчёты показывают, что для обеспечения функционирования ЭХГ мощностью 60 кВт для очистки воздуха от  $CO_2$  до 10÷15 ppm (в воздухе 300÷400 ppm) необходимо затратить мощность 2÷3 кВт.

Последний способ можно использовать и для периодической декарбонизации электролита в батарее ТЭ.

Для этого в кислородные камеры надо подать чистый кислород, а к электродам приложить необходимое напряжение. В этом случае на катоде пойдет реакция поглощения кислорода, а на аноде вместе с реакцией выделения кислорода пойдёт реакция выделения углекислого газа. Возможность такой декарбонизации подтверждена экспериментально. Более подробно всё это будет доложено на секции по ТЭ. Возможность длительного функционирования многоэлементных сборок матричных ЩТЭ на воздухе при использовании электрохимической очистки воздуха от CO<sub>2</sub> также экспериментально подтверждена.

Внедрение предложенных способов очистки воздуха от углекислого газа позволяет утверждать, что матричные ЩТЭ в этом случае становятся альтернативой ТЭ с полимерной мембраной во многих областях их применения.

Опыт работы УЭХК в этой области показывает, что все исходные материалы для разработки и производства щелочных ТЭ есть в России и не вызывает сомнений, что продолжение работ в этом направлении выведет наше государство на передовые позиции в мире в области создания ТЭ для водородной энергетики.

В принципе, имея большой опыт в разработке и организации производства в области нанотехнологий и топливных элементов (соответственно более 50 и 40 лет), УЭХК при соответствующем финансировании мог бы взять на себя работы по созданию энергоустановок и на других типах ТЭ (с фосфорнокислым, расплавкарбонатным, твёрдоокисным, полимерным электролитами, с использованием в качестве топлива вместо водорода метанола). Это представляется целесообразным, поскольку на Урале уже в течение многих лет ведутся работы по ТЭ с расплавкарбонатным и твёрдоокисным электролитами (Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН), а в настоящее время к работам по твёрдоокисным ТЭ подключиля ВНИИТФ (г.Снежинск, Челябинская область). К тому же в Свердловской области уже сложилась работоспособная кооперация по разработке и изготовлению энергоустановок на ТЭ: УЭХК мог бы взять на себя создание батареи ТЭ и общую компоновку ЭХГ: Уральский электромеханический завод (Росатом, Екатеринбург) имеет опыт разработки и изготовления приборов систем, обеспечивающих условия функционирования батареи ТЭ; система автоматического управления ЭХГ - не новинка для НПО «Автоматики» (Роскосмос, Екатеринбург).

В последние годы в связи с достигнутым прогрессом в области водородной энергетики и, прежде всего, топливных элементов все больший интерес стал проявляться к новым высокоэффективным методам аккумулирования электроэнергии.

Разработчики систем бесперебойного питания стали обращать серьезное внимание на использование электрохимического генератора тока на топливных элементах (ЭХГ) в своих системах. По мнению специалистов применение ЭХГ в установках бесперебойного питания позволит обеспечить качественно новые характеристики для всей установки.

Во-первых, энергоемкость установки бесперебойного питания будет зависеть только от количества газа, необходимого для питания, который можно дополнительно подвозить при обеспечении питанием защищаемого объекта в аварийном режиме работы (при аварийных работах на основных линиях энергоснабжения), то есть в случае применения ЭХГ может быть кардинально решен вопрос обеспечения электропитанием на достаточно продолжительные периоды аварийных работ ответственных объектов, отключение которых может привести к тяжелым последствиям или серьезным экономическим потерям.

Во-вторых, это полное отсутствие при работе ЭХГ каких-либо вредных выбросов (при работе генератора синтезируется только чистая вода), отсутствие шума и вибраций, необходимости тщательного контроля за его работой (вся эксплуатация ЭХГ полностью автоматизирована, возможен дистанционный контроль через сетевой интерфейс).

В существующих установках бесперебойного питания в качестве источника энергии традиционно используются либо аккумуляторные батареи (свинцовые или никель-кадмиевые), либо дизельгенераторы. Установки на основе аккумуляторных батарей могут обеспечить питание в аварийном режиме очень непродолжительное время (10-20 мин), достаточное только для выполнения операций по безаварийной остановке питаемого объекта. Кроме этого, аккумуляторные батареи требуют определенных затрат на поддержание их работоспособности: в состав установки должно входить зарядное устройство, состояние батарей (уровень заряженности, качество электролита и его количество) должно постоянно проверяться, свинцовые батареи требуют замены на ответственных объектах раз в 10-15 лет (по литературным данным при эксплуатации свинцовых батарей более 5 лет резко возрастает вероятность отказов, причем внезапных, проявляющихся только при работе на нагрузку), при нарушении условий эксплуатации (температура, уровень электролита) ресурс аккумуляторных батарей резко сокращается или они полностью теряют работоспособность.

В случае комплектации установки бесперебойного питания дизель-генератором имеется проблема утилизации выхлопа, шума и вибрации при его работе, и соответственно располагать дизель можно на достаточно удаленном расстоянии от защищаемого объекта в отдельном помещении или здании.

В настоящее время себестоимость производства ЭХГ на УЭХК составляет €12-15 за один ватт. Основным использованием ЭХГ в данном ценовом диапазоне рассматривается применение его в качестве источника энергии в установках бесперебойного питания, которые рассчитаны на большие или очень большие энергоемкости, способные обеспечивать энергией защищаемые объекты очень продолжительные промежутки времени. В принципе время работы ЭХГ в режиме генерации энергии ограничено только количеством топлива (водорода), доставку которого можно при необходимости организовать. Потребителями таких установок бесперебойного питания могут быть организации, где аварийное отключение электричества может приводить к большим экономическим потерям (предприятия Росатома, банки и т.д.). Также ЭХГ в сочетании с электролизёром, опыт разработки которых УЭХК имеет, могут применяться на малых (например,

плавучих) АЭС в качестве буферного источника энергии, выравнивающего нагрузку в течение суток. Снижение стоимости ЭХГ до  $\in$ 3,0-2,5 за один ватт расширит области их применения.

На рис. 5 приведены результаты оценки стоимости источников питания для установки бесперебойного питания на базе аккумуляторной батареи и электрохимического генератора (мощностью 250 кВт) в зависимости от обеспечиваемой энергоемкости установки. Оценки проведены исходя из следующих условий:

– для сравнения взят аккумулятор VP2416+1600 А·ч – 2 В, количество аккумуляторов в одном комплекте 125 шт., стоимость комплекта (в 2005 г.) составляет 5 722,27 тыс.руб. (без НДС), который используется в существующих на комбинате установках бесперебойного питания;

 затраты на обеспечение работоспособности аккумуляторов в батарее (оборудование для заряда, отдельное помещение, вентиляция и т.п.) приняты равными 55 % стоимости батареи;

 допустимая максимальная глубина разряда батареи принята равной 40 % номинальной электрической емкости;

стоимость электрохимического генератора принята равной для опытного образца 15,0 €/Вт, опытно-серийного – 8,0 €/Вт и серийного – 3,0 €/Вт.

Из этих данных видно, что даже для случая использования опытных образцов ЭХГ имеются области (энергоемкость УБП более 780 кВт·ч), где их применение экономически целесообразно.

Таким образом, при постановке задачи увеличения энергоемкости существующих установок бесперебойного питания большой мощности ~ 250 кВт и более, считаем использование электрохимического генератора тока на топливных элементах экономически выгодным.

В отличие от аккумуляторной батареи, которая работает (и стареет) фактически постоянно, и поэтому требует периодической замены, электрохимический генератор включается в работу только во время электропитания в аварийном режиме и расходует свой ресурс только в это время, поэтому его замена может производиться крайне редко. Нами к настоящему времени экспериментально подтвержден срок поддержания ЭХГ в работоспособном состоянии в течение более 17 лет, при этом вольтамперные и другие характеристики, замеренные в процессе приёмосдаточных испытаний совершенно не изменились.

Ранее имеющиеся проблемы, касающиеся необходимости проведения начального разогрева ЭХГ перед запуском в работу, были решены дополнительными исследованиями. Так, изучение работы ЭХГ при различных температурах показали, что генератор может уже при комнатной температуре принять нагрузку, равную 80 % номинальной мощности, и по мере разогрева (за счет собственного тепловыделения) в течение 15 мин выйти на режим полной нагрузки.

На ОАО «УЭХК» при разработке электрохимических генераторов тока на щелочных топливных элементах одновременно велись работы по электрохимическим щелочным накопителям энергии и был создан научно-технический задел, который может быть использован в работах по созданию генераторов водорода и кислорода высокого давления:

 – разработаны, изготовлены и испытаны батареи, содержащие многоэлементные секции матричных электролизеров воды и топливных элементов, соединенных в один блок между двумя концевыми



Рис. 5. Сравнение стоимости эксплуатации аккумуляторных батарей и ЭХГ



Рис. 6. Область вольтамперных характеристик электролизёров с анодами, содержащими некоторые из исследованных катализаторов

пластинами и имеющие общие контуры по газам и теплоносителю. В составе этих батарей были испытаны семь вариантов анодных катализаторов электролизёра, изготовленных с использованием металлов платиновой группы. Область вольт-амперных характеристик электролизёров с анодами, содержащими некоторые из исследованных катализаторов, приведена на рис. 6. Они определены при температуре 95 °C и давлении 0,4 МПа. По результатам испытаний был выбран оптимальный состав катализатора анодного выделения кислорода. Было показано полное отсутствие выноса из электролизеров электролита, подтверждена возможность длительной работы многоэлементных батарей электролизеров воды;

– экспериментально исследован перенос электролита в многоэлементной батарее. В результате было показано полное отсутствие переноса электролита по газовой фазе и очень низкая скорость электрохимического переноса по тончайшим пленкам в коллекторе многоэлементной батареи (в многоэлементных батареях токи утечки, связанные с миграцией электролита, составляют 1-5 мкА);

- разработаны, изготовлены и испытаны многоэлементные батареи никель-водородных аккумуляторов с общим газовым коллектором в едином прочном корпусе. Комплектующие единичного никель-водородного аккумулятора аналогичны таковым топливного элемента, а конструкция батареи построена с использованием основных технических решений, разработанных для батарей топливных элементов. Давление водорода в корпусе батареи никель-водородных аккумуляторов в процессе заряд-разрядного цикла изменяется в пределах 0-12 МПа. Время непрерывной эксплуатации батарей в космосе к настоящему времени уже составило более 9 лет. Исследование электродов, прошедших длительную эксплуатацию в батарее, показало их практическую неизменность;

– разработаны приборы для пневмогидравлических схем электрохимических генераторов на топливных элементах, обеспечивающие тепло- и массообменные процессы (влагоотделитель — увлажнитель (испаритель), регуляторы температуры, регуляторы давления, и т.д.), которые могут послужить аналогами при создании ключевых приборов, обеспечивающих работу батарей электролизеров воды.

На основе этих заделов могут быть разработаны электролизёры высокого давления и регенеративные системы, позволяющие как проводить электролиз воды, так и потреблять полученные при электролизе водород и кислород в топливных элементах, преобразующих эти газы в воду с одновременной выдачей электричества и тепла.

В настоящее время разработана математическая модель электролизёра высокого давления и проведены расчёты. Проведена предварительная проработка конструкции.

Батарея такого электролизера воды (БЭВ) конструктивно будет состоять из электрически последовательно соединенных электролизных ячеек (ЭЯ), количество которых определяется согласно заданным техническим заданием напряжению и производительности по водороду и кислороду. Все комплектующие электролизной ячейки аналогичны комплектующим ТЭ.

Вода для электролиза подается в батарею динамическим способом путем циркуляции пароводородной смеси через испаритель и электролизную батарею. За счет разности температур и концентраций электролита пары воды, конденсируясь в БЭВ, пополняют объем воды, израсходованный на электролиз. В условиях изменяющегося давления в широких пределах (0-35 МПа) поддерживается требуемый объемный расход паро-водородной смеси в зависимости от внешней нагрузки. Поскольку в БЭВ вода подается в виде пара, то к ней не предъявляются жесткие требования по чистоте. Оценки, полученные расчетным методом для давления 35 МПа, показали, что эквивалентные токи утечки за счет взаимной диффузии газов через пористую (пористость ~60 %) мембрану, заполненную электролитом, толщиной 0,3 мм, составляют 0,4 А или менее 1 % величины рабочего тока.

На базе двух типоразмеров ЭЯ площадью 176 и 700 см<sup>2</sup> возможна разработка БЭВ для генератора водорода и кислорода с широким спектром производительности.

На ОАО «УЭХК» в предварительном плане проработаны два варианта регенеративной системы.

Первый вариант регенеративной батареи топливных элементов и электролизера воды может состоять из двух секций, объединенных в единый конструктив с общими концевыми пластинами. Одна из секций этой батареи представляет собой электрически последовательно соединенные ЭЯ, другая электрически последовательно соединенные топливные элементы. Секции электролизных ячеек (СЭЯ) и топливных элементов (СТЭ) имеют общие контуры по водороду, кислороду и теплоносителю. Количество ЭЯ и ТЭ в секциях определяется мощностью внешнего источника тока для электролиза воды и электрической мощностью в режиме генерирования энергии соответственно. Единичные ЭЯ и ТЭ аналогичны друг другу за исключением пористой структуры электродов и катализаторов, применяемых для их активирования. В том и другом случае в качестве электролитоносителя применяется одинаковая пористая мембрана.

В режиме генерирования энергии СЭЯ находится на холостом ходу, а СТЭ работает как электрохимический генератор. В режиме электролиза для снижения коррозионных процессов (исключение режима холостого хода) секция топливных элементов находится под небольшой (на порядок меньшей, чем у СЭЯ) нагрузкой, т.е. генерирует энергию и потребляет часть выделяющихся в электролизере газов. Во втором варианте регенеративной системы одни и те же элементы поочерёдно работают в режиме электролиза или генерирования тока. Она выгодно отличается от батареи по первому варианту. Во-первых, большим КПД, так как нет необходимости в небольшой нагрузке СТЭ во время работы батареи в режиме электролиза. Во-вторых, большей удельной мощностью и меньшей материалоемкостью из-за существенно уменьшенного количества элементов.

Однако основная сложность разработки второго варианта регенеративной батареи (объединённой) заключается в создании бифункционального катализатора кислородного электрода и коррозионностойкого покрытия биполярного каркаса, работающих в широкой области потенциалов (0,8-1,7 В).

Заделы по решению этих вопросов на ОАО «УЭХК» имеются. Разработан катализатор, который может как электровосстанавливать кислород, так и выделять его в режиме электролиза. Однако в режиме работы кислородного электрода ТЭ, его эффективность пока уступает стандартному платиновому катализатору. Также требует решения вопрос защитного покрытия - как показали проведённые эксперименты, даже золото недостаточно стойко с точки зрения коррозии в этих условиях. Таким образом, на сегодняшний день, неочевидно, что вариант объединенной регенеративной батареи будет существенно эффективней раздельного. Окончательное решение по этому вопросу можно принять после проведения соответствующих научноисследовательских работ.

На наш взгляд, этапы организации производства по щелочным ТЭ могут выглядеть так, как представлено на рис. 7.

Необходимое для организации этих работ финансирование показано в табл. 2, а предлагаемый объем продаж, оценённый по письмам потенциальных потребителей первого этапа (РКК «Энергия», ЦКБ МТ «Рубин», ВНИИЖТ), в табл. 3.



Рис. 7. Этапы организации производства ЭУ на ТЭ

#### Таблица 2

	Годы					ИТОГО,	
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	млн руб.
НИОКР и изготовление опытных об- разцов, млн руб.	83	92	96	120	127	142	660
Капитальные затраты на подготовку производства 1 МВт в год, млн руб	36	80	100				216
Капитальные затраты на подготовку производства 5 МВт в год, млн руб.				1230	118	118	359
ОЛОТИ	119	172	196	243	245	260	1 235

Таблица 3

	Годы							ИТОГО,	
	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	млн руб.
Производство ЭХГ (шт.), млн руб.	10	10	10	50	50	50	50	50	
Реализация ЭХГ по цене €10000 за кВт, млн €/млн руб.	10/370	10/370	10/370						30/1110
Реализация ЭХГ по цене 3000 € за кВт, млн €/млн руб.				15/555	15/555	15/555	15/555	12/555	90/3330
ИТОГО, млн €/млн руб.	10/307	10/370	10/370	15/555	15/555	15/555	15/555	15/555	120/4440

#### Список литературы

- Strasser K. System design and applications // Handbook of Fuel Cell Fundamentals, Technology and Applications. 2003. Vol.4: Fuel Cell Technology and Applications. PP. 774-788.
- Arshinov A., Matryonin V., Kozin V., Ovchinnikov A., Popov V., Pospelov B., Vaskov N. Results of the Long-Term Testing of the «Photon» Fuel Cell Generator // International Journal of Hydrogen Energy. 1996. Vol.21. № 4. PP. 293-298.
- 3. Schautz M., Dudley G., Baron F., Popov V., Pospelov B. Testing of a Buran Flight-Model Fuel Cell // ESA Journal. 1994. Vol.18.PP. 129-137.
- 4. ЭХГ «Фрегат-2» на щелочных матричных топливных элементах // Альтернативная энергетика и экология / Д.Г. Кондратьев, В.И. Матренин, В.Н. Тихонов и др. 2008. №11.
- 5. Аваков В.Б., Ландграф И.К., Кулаков Г.В., Урусов А.Р. Разработка и передача в производство серийной технологии изготовления энергетических установок на топливных элементах с твёрдополимерным электролитом для автономной (децентрализованной), резервной и аварийной энергетики // Доклад на II Международном симпозиуме по водородной энергетике, 1-2 ноября 2007г., Москва, Россия.
- 6. Кондратьев Д.Г. и др. Карбонизация и декарбонизация щелочных матричных топливных элементов // «Электрохимическая энергетика». 2009. №2.

# Е.П. Фокина<sup>1</sup>, Н.В. Пруцакова<sup>2</sup>, В.Е. Гутерман<sup>1</sup>

Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия (1) Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия (2)

# Рt-Ag/С МАТЕРИАЛЫ С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

#### АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследования, посвященного получению наноструктурных Pt-Ag/C материалов, характеризуемых большей или меньшей однородностью распределения металлов в наночастицах, диагностике их структуры и исследованию каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода в кислых средах. Изучено влияние различных параметров (температура синтеза, состав растворителя, pH среды и др.) на структурные характеристики Ag/C материалов, а также возможность применения различных способов получения наночастиц Pt –Ag с обогащенной платиной оболочкой (последовательное восстановление, контактный обмен).

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективых катодных катализаторов для низкотемпературных топливных элементов остается актуальной задачей несмотря на большое количество исследований в этой области. Критериями применимости таких материалов являются не только высокая эффективность в реакции восстановления кислорода и устойчивость к коррозии таких материалов, но и относительно низкое содержание платины, стоимость которой во многом определяет стоимость топливного элемента в целом.

В качестве каталитических материалов в таких системах широко используются наночастицы платины и её сплавов на углеродных носителях. Использование сплавов платины кроме экономии драгоценного металла может служить увеличению каталитической активности материала за счет ряда факторов [1]. Однако растворение менее благородного компонента с поверхности наночастиц может приводить к отравлению протонпроводящей мембраны топливного элемента, поэтому перспективным кажется использование биметаллических наночастиц с неоднородным рапределением компонентов. В таких частицах платина располагается преимущественно в поверхностном и близких к нему слоях, тогда как ядро частицы состоит главным образом из менее благородного металла. Эта структура служит более эффективному использованию платины, а также может приводить к увеличению каталитической активности поверхности за счет влияния ядра на активность оболочки [2]. Коррозионная устойчивость данных материалов в сравнении с частицами сплавов на носителе может быть

#### повы-

шена за счет укрупнения частиц и более прочного связывания их с носителем вследствие взаимодействия с углеродом «внутреннего» металла.

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1. Синтез материалов

Для получения Ag/C и Pt-Ag/C материалов применяли восстановление раствором тетрагидробората натрия соединений платины и серебра в суспензии, содержащей углеграфитовый порошок с высокоразвитой поверхностью марки Timrex HSAG-300. При синтезе композитов Ag/C варьировали температуру синтеза, состав растворителя, pH среды. Состав сплава в случае Pt-Ag/C варьировали путем изменения соотношения прекурсоров металлов в реакционной смеси.

Для получения материалов с неоднородным распределением металлов в частицах Agy@Pt<sub>x</sub>/C использовали как последовательное восстановление соединений металлов (прекурсоров), так и реакцию контактного обмена с участием наночастиц серебра и соединения платины.

#### 2.2. Исследование полученных материалов

Полноту осаждения металлов на углеродный носитель определяем весовым методом (гравиметрия) по массе несгоревшего осадка.

Определение идентификация присутствующих фаз проводились на основе рентгенографического анализа. Средний размер полученных частиц определялся на основе данных рентгенографического анализа по формуле Селякова-Шеррера.

Каталитическую активность оценивали методом циклической вольтамперметрии на вращающемся дисковом электроде, углеграфитовый торец которого покрывали  $1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-5}$  г катализатора. Испытания проводили в атмосфере кислорода, электролит –1М  $H_2SO_4$ , скорость развертки потенциала – 20 мВ в секунду, диапазон развертки от 0,07В до 1,22 В относительно стандартного водородного электрода. Для оценки стабильности поведения материалов данную систему тестировали в хроноамперметрическом режиме.

Рентгенофлуоресцентный анализ использовали для определения относительного содержания металлов в полученных материалах.
# 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

# 3.1. Синтез и структурные характеристики Ag/C материалов

Для оценки влияния природы и состава растворителя на характеристики получаемых объектов использовали воду и органический растворитель и их смеси в различных соотношениях. Показана зависимость от указанных параметров как массовой доли металла, так и общего количества получаемого материала, установлен сложный характер данной зависимости, связанный с большим количеством изменяющихся параметров (смачиваемость поверхности углеродного носителя, характер адсорбции прекурсоров, состав сольватных комплексов металлов и их Red/Ox потенциалы, а также на вязкость раствора и условия транспорта (массопереноса) реагентов к частицам углерода).

Показано, что с ростом температуры синтеза происходит уменьшение среднего диаметра наночастиц, свидетельствующее об облегчении процессов нуклеации.

Установлено, что в щелочной среде образуются более мелкие частицы, чем в среде, близкой к нейтральной, что может быть связано как с усилением восстанавливающей способности тетрагидробората натрия, так и с изменением природы координационных соединений и условий адсорбции прекурсоров серебра на поверхности углерода.

Таким образом, путем варьирования температуры синтеза, состава и природы растворителя и кислотности среды были получены Ag/C материалы с массовой долей металла 15 – 35 % и средним размером частиц металла от 16,0 до 33,7нм.

С целью получения сереброуглеродных материалов с уменьшенными размерами наночастиц в углеродную суспензию на стадии её импрегнирования добавляли небольшое количество соединения платины (мольное соотношение Ag:Pt составляло 20:1). Средний размер частиц в полученом материале составил 7,4 нм при массовой доле металла 14 %, а параметр решетки уменьшился по сравнению с чистым серебром, что свидетельствует о включении атомов платины в состав сплава.

#### 3.2. Синтез и структурные характеристики PtAg<sub>x</sub>/C материалов

Материалы, содержащие частицы Pt-Ag сплавов на углеродной подложке, необходимо было получить для последующего сравнения с ними аналогичных по составу материалов с неоднородным распределением компонентов в наночастицах.

Целью синтеза было получение  $Pt_1Ag_1/C$  композитов с содержанием платины 20 % масс. и  $PtAg_3/C$ с содержанием платины 10 % масс. Анализ полученных материалов подтвердил образование наночастиц сплавов со средним диаметром 3,4 нм для PtAg/C и 4,2 нм для  $PtAg_3/C$ .

# 3.3. Получение Аду@Ptx/С материалов

В качестве одного из методов синтеза Agy@Pt<sub>x</sub>/C материалов рассматривался контактный обмен металлов. На первом этапе получали Ag/C материал с достаточно высоким содержанием серебра, который затем вводили в раствор H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, при этом проходили следующие процессы:

$$PtCl_{6}^{2-} + 4Ag = Pt + 4Ag^{+} + 6Cl^{-},$$
(1)

$$Ag^{+} + CI^{-} = AgCl.$$
 (2)

Состав Ag/C материала и раствора были рассчитаны таким образом, чтобы после полного протекания процесса был получен Pt(Ag<sub>3</sub>)/C с содержанием платины 10 % масс.

Рентгенографическое исследование полученного материала подтвердило протекание контактного обмена, но указало также и на присутствие в качестве нежелательной примеси значительных количеств AgCl. Анализ электрохимического поведения композита также подтвердил наличие платины на поверхности частиц, показав, однако, что методом контактного обмена не удается получить сплошную оболочку платины на наночастицах серебра.

Вторым путем получения структуры оболочкаядро было химическое осаждение платины на закрепленные на углероде наночастицы серебра в ходе восстановления её соединений тетрагидроборатом натрия. Состав Ag/C и количество прекурсора платины в реакционной смеси были выбраны так, чтобы получить Ag@Pt/C с содержанием платины 20 % масс. Следует отметить, что импрегнирование Ag/C материала раствором соединения платины перед добавлением восстановителя, с одной стороны, обеспечивает равномерность концентрации прекурсоров у поверхности частиц серебра, а с другой — может приводить к контактному обмену с последующим восстановлением ионов серебра совместно с соединениями платины. По этой причине были проведены два синтеза с различным временем предварительного перемешивания содержащей Ag/C и H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> суспензии.

При длительном предварительном перемешивании был получен композит, проявляющий при рентгенографическом анализе незначительные отличия от содержащего сплав PtAg/C материала аналогичного состава.

В результате синтеза с сокращенным периодом предварительного перемешивания получен материал, содержащий, согласно данным рентгенографического анализа, как сплав, обогащенный серебром, так и сплав, обогащенный платиной (рис. 1).

Наблюдались также некоторые специфические особенности полученных образцов Ag@Pt/C в реакции электровосстановления кислорода, не характерные для PtAg/C катализатора, полученного совместным восстановлением соединений металлов.



Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных материалов: *1* – PtAg/C; *2* – Agy@Pt<sub>x</sub>/C, полученный при сокращенном времени предварительного перемешивания. Точками на оси абсцисс отмечены также теоретические положения отражений от кристаллографических плоскостей (111) серебра и платины

## 4. ВЫВОДЫ

1. Методами синтеза в жидкой фазе получены Ag/C наноструктурные материалы с загрузкой металла от 13 до 30% и средним диаметром частиц серебра от 16 до 33 нм. Показана возможность влияния на микроструктуру получаемого материала путем изменения температуры синтеза, pH среды, природы и состава растворителя. Путем добавления небольшого количества соединений платины в исходную суспензию удалось снизить средние размеры металлических частиц (Ag<sub>20</sub>Pt) до 7,4 нм.

2. Разработана методика совместного осаждения металлов, в рамках которой получены металлуглеродные материалы, содержащие наночастицы из Pt-Ag сплавов различного состава (PtAg/C, PtAg<sub>3</sub>/C).

3. Установлено, что в ходе контактного обмена Ag/C с участием H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, наряду с наночастицами сплава в качестве примеси накапливается хлорид серебра. При этом, хотя присутствие платины на поверхности наночастиц отражается на кинетике электродных процессов, на частицах серебра не образуется сплошной оболочки платины.

4. Образцы, металлуглеродных материалов, полученные последовательным восстановлением металлов, проявляют некоторые отличия от сплавов, полученных совместным осаждением как при рентгенографическом анализе, так и по своему электрохимическому поведению. Обнаруженные отличия свидетельствуют о преимущественном нахождении платины на поверхности наночастиц.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- в), градусы угол падения рентгеновских лучей на поверхность образца
- Pt<sub>x</sub>Ag<sub>y</sub>/С металлуглеродный материал, содержащий наночастицы сплава платины и серебра соотвествующего стехиометрического состава
- Agy@Pt<sub>x</sub>/C металлуглеродный материал, содержащий наночастицы со структурой: оболочка (Pt) – ядро (Ag).

- Thompsett D. Catalysts for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell, in: Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications / Editors: Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A.. Sohn, Wiley & Sons Ltd., New York, USA, 2003. Vol. 3. P. 6-1 – 6-23 (Chapter 6).
- Noel Kristian, Xin Wang Pt<sub>shell</sub>–Au<sub>core</sub>/C electrocatalyst with a controlled shell thickness and improved Pt utilization for fuel cell reactions // Electrochemistry Communications, 2008. V.10. P. 12–15.

# А.Ю. Цивадзе

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия

# КАТОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

#### АННОТАЦИЯ

Представлены результаты исследований, проводимых в ИФХЭ РАН в области разработки и создания катодных катализаторов и мембранно-электродных блоков(МЭБ) на их основе для водородо-воздушных топливных элементов (ТЭ). Основное направление этих работ - синтез каталитических систем со сниженным содержанием платины или без нее при сохранении или превышении характеристик, полученных с Pt/C катализаторами. МЭБ на основе PtCoCr/C имеют характеристики, равные реализованным на Pt/C катализаторе, при сниженном в 2 раза расходе платины. Неплатиновые PdCo/C катализаторы, по удельной активности приближаются к моноплатиновым. Применение новых каталитических систем с уменьшенным содержанием платины (или без нее) для создания МЭБ позволяет значительно снизить стоимость ТЭ.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В отличие от других инновационных изобретений топливные элементы (ТЭ) стремятся занять ниши, сформированные ранее традиционными источниками тока и аккумуляторами, двигательными транспортными установками, энергоустановками малой и средней мощности для производства электричества и тепла. Поэтому успешная конкуренция и расширенная коммерциализация ТЭ может быть достигнута только в результате снижения их стоимости и увеличения рабочего ресурса.

В случае низкотемпературных ТЭ общепризнанной задачей является повышение эффективности использования платины на катоде. Эта задача решается по двум направлениям: создание новых электрокатализаторов и развитие новых способов формирования активных слоев МЭБ. Рассмотрим кратко следующие вопросы:

 общие вопросы электрокатализа катодного восстановления кислорода;

- синтез и характеристики PtCoCr катализатора и МЭБ на его основе;

- разработка катодных катализаторов на основе Pd;

- характеристики МЭБ с Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> мембраной (сепаратором) ДОПБИ (полибензимидазол) и коммерческими катализаторами.

На рис. 1 представлена схема процессов на платиновом электроде в присутствии воды и молекулярного кислорода. Поверхностные атомы платины окисляются водой электролита с образованием прочно связанных кислород-содержащих частиц. Они блокируют поверхность и снижают скорость адсорбции и заполнение поверхности молекулами кислорода (O<sub>2</sub>). Кроме того, окисление платины водой является началом коррозионного процесса, который ускоряется высоким значением стационарного потенциала и присутствием анионов. Селективность кислородной реакции в отношении образования воды определяется типом координации молекулы кислорода. Двухточечная координация способствует разрыву О-О связи и образованию воды, одноточечная - параллельному образованию H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Таким образом, осложняющими факторами кислородной реакции являются:

- блокировка поверхности катализатора прочно связанным кислородом (оксидами);

- не полная селективность кислородной реакции;

 высокое положительное значение потенциала (стационарного), провоцирующего коррозию.



Рис. 1. Схема процессов адсорбции воды и анионов (А<sup>-</sup>) и механизм электровосстановления молекулярного кислорода

# 2. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИ-ТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЛАТИНЫ

Такими путями являются:

- диспергирование металла на носителе;

-выведение на поверхность наночастиц высокоиндексных граней;

- сплавообразование с «базовыми» металлами с образованием core-shell структур.

Первый путь исчерпан, так как наночастицы размером ниже 1.5 нм характеризуются сниженным координационным числом и меньшей скоростью восстановления  $O_2$ . Высокоиндексные структуры не стабильны. Поэтому единственным реальным способом повышения активности платины, а также палладия и рутения в катодной реакции восстановления кислорода является сплавообразование.

ИФХЭ РАН в течение ряда лет проводит разработку и исследование катодных и анодных би- и триметаллических катализаторов на основе Pt, Pd и Ru и переходных металлов для низкотемпературных ТЭ с протонпроводящим полимерным электролитом. Эти работы носят комплексный характер и охватывают следующие направления:

- разработку методов синтеза новых каталитических систем;

- структурное охарактеризовывание би- и триметаллических катализаторов;

- электрохимические исследования в модельных условиях;

- коррозионное тестирование;

- разработку и оптимизацию мембранно-электродных блоков (МЭБ) на основе синте-зированных каталитических систем.

### 3. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКИ PtCoCr КАТАЛИЗАТОРОВ И МЭБ НА ИХ ОСНОВЕ

В ИФХЭ РАН разработан новый метод синтеза многокомпонентных катодных катализаторов, включающих платиновые и «базовые» металлы на углеродных носителях. Особенностью метода является использование высоких температур (800 – 900 °C) и органических прекурсоров металлов. Применение высоких температур обеспечивает полное сплавообразование Рt с базовыми металлами. Аморфный углерод, который образуется при пиролизе органических прекурсоров, декорирует наночастицы сплава, что препятствует их укрупнению как при синтезе, так и в последующем применении.

В ходе развития и использования этого метода синтеза были разработаны катализаторы различного состава. Здесь мы рассмотрим характеристики катализатора PtCoCr (1:0.5:0.5) на саже XC72 с содержанием платины 20 и 30 %. На рис. 2 и 3 представлена морфология типичного триметаллического катализатора и гистограммы распределения частиц по размерам.

На рис. 4 представлены рентгенограммы, из которых следует, что кристаллической фазой является Pt<sub>3</sub>Co или Pt<sub>3</sub>Co-Cr. Кроме того, наблюдается фаза аморфного углерода.

Применение сложных катализаторов в случае полимерного электролита требует их специальной



Рис.2. Морфология частиц для PtCoCr (30<sub>мас.%Pt</sub>) катализатора



Рис. 3. Гистограмма распределения частиц для PtCoCr (30<sub>мас.%Pt</sub>) катализатора



XRD of PtCoCr (20% Pt) catalyst

Рис. 4. Дифрактограмма PtCoCr(20<sub>мас.%Pt</sub>) катализатора

обработки для удаления поверхностных легко растворимых компонентов. При этом поверхность сплава обогащается платиной и формируется coreshell структура. Активность катализатора при такой обработке даже несколько повышается, и все данные, представленные далее, соответствуют катализаторам, прошедшим полную обработку.

В табл. 1 сопоставлены структурные и электрохимические характеристики триметаллических и моноплатиновых коммерческих катализаторов с высоким содержанием металла, полученных в модельных условиях. Как видно, массовая активность платины в составе PtCoCr вдвое превышает массовую активность моноплатиновых систем, а массовые активности катализаторов близки.

Таблица 1. Структурные и электрохимические параметры триметаллических и коммерческих моноплатиновых катализаторов. Тонкослойный вращающийся дисковый электрод

Катализатор	Фазовый со-	Размер	$S_{H,CO}$ ,	E <sub>ct</sub> ,B	I, at E=0.90 V при E= 0,90 В			
	став	частиц, нм	Μ /Γ <sub>Pt</sub>		$MA/M\Gamma_{Kat}$	$MA/M\Gamma_{Pt}$	мкА/см <sup>2</sup> <sub>Pt</sub>	
PtCoCr(20мас.%Pt) Pt:Co:Cr=1:0.5:0.5	Pt <sub>3</sub> Co, PtCo Pt <sub>3</sub> Co-Cr	2 - 4	65	0.99	9.3	42.5	72	
PtCoCr(30мас.%Pt) Pt:Co:Cr=1:0.5:0.5	Pt <sub>3</sub> Co, PtCo Pt <sub>3</sub> Co-Cr	3 - 7	52	1.00	16.0	53.0	102	
Pt Е- TEK(40мас.%Pt)	Pt	3.2	65	0.96	8.5	21.3	33	
Рt HiSPEC (40мас.%Pt) 4000 Pt		2 - 4	65	0.98	7.6	19.0	27	
Рt HiSPEC (72мас.%Pt) 13100	Pt	-	68	0.98	15.8	22.0	32	

Таблица 2. Влияние обработки в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при перемешивании воздухом на параметры катализаторов

Ката- лиза- тор	Врем рабо <sup>-</sup>	ія об- гки, ч	c	Количество Pt,	і при
	при 60 °C	суммар- ное время	З, м²/г	перешедшее в раствор, мг	E=0,85В мА/мг <sub>рt</sub>
E-TEK (40 % Pt)	0 25 100	0 167 552	59 47 35	0,012 0,006	18 16 12
PtCoCr (20 % Pt)	0 25 100	0 140 480	70 62 56	0,012 0,0045	16 14,8 12,2

В табл. 2 и на рис. 5 представлены некоторые данные коррозионного тестирования, полученные двумя методами. В табл. 2 приведены данные коррозионных испытаний в атмосфере кислорода при 60 °C. На рис. 5 сопоставлены результаты экспресскоррозионного тестирования методом циклирования. Как видно, в обоих случаях стабильность триметалллической системы несколько выше моноплатиновой.

Таким образом, как показали специальные исследования, положительный эффект сплавообразования, который проявляется как в увеличении активности Pt в составе сплава, так и в снижении скорости коррозии, обусловлен ослаблением взаимодействия Pt с водой и уменьшением степени ее блокировки O и OH частицами.

Полученные положительные результаты позволили перейти к выпуску укрупненных партий триметаллического катализатора, необходимых для разработки МЭБ на его основе.

Все данные по испытаниям МЭБ приведены без каких-либо поправок на омические потери где бы то ни было. На рис. 6 сопоставлены характеристики водородо-воздушного ТЭ размером 25 см<sup>2</sup> с катода-



Рис. 5. Относительное снижение удельной площади поверхности электрода с нанесенным катализатором как функция циклирования потенциала в интервале 0,6 - 1.0 В. Е-ТЕК (40 мас.% Pt) и PtCoCr (20 мас.% Pt)  $0,5MH_2SO_4$ ; 60 °C

ми на основе HiSPEC 4000 (0.4 мгPt/см<sup>2</sup>) и PtCoCr (0.23 мгPt/см<sup>2</sup>). Как видно, в последнем случае характеристики несколько выше, особенно в случае токов больше 0.5 - 0.7 А/см<sup>2</sup>. Это может быть обусловлено повышенной гидрофобностью PtCoCr системы.



Рис. 6. Разрядные кривые и кривые удельной мощности водородно-воздушного ТЭ с МЭБ, основанном на мембране F-950, при температуре 65 °C, атмосферном давлении, стехиометрии,  $\lambda_{воздух}$ -2,4;  $\lambda_{H2}$ ; RH100 %

Были проведены также предварительные ресурсные испытания МЭБ размером 25 см<sup>2</sup> с катодами на основе PtCoCr катализатора. Как видно на рис. 7, после выхода на режим средняя скорость деградации составила 14 – 19 мкВ/ч при плотности тока 0.4 А/см<sup>2</sup>. Это соответствует расчетному ресурсу работы 5 – 7 тыс. ч.



Катод – PtCoCr (20% Pt) – (0,23 мг Pt/см<sup>2</sup>); ГДС – LT2500W Анод – HiSPEC (40% Pt) – (0,40 мг Pt/см<sup>2</sup>); ГДС – SGL10CC Рис. 7. Ресурсные испытания: 60 °C, H<sub>2</sub>-воздух ТЭ; *I* = = 0,4 А/мс<sub>2</sub>; F950; RH<sub>кат</sub>=50 %, RH<sub>ан</sub> = 100 %

# 4. РАЗРАБОТКА КАТОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Рd

По своей активности Pd уступает платине, а его коррозионная стабильность несопоставимо ниже. Однако стоимость Pd в 3.5 раза ниже стоимости платины. Нами было показано, что включение в решетку палладия атомов Со, Сг и некоторых других металлов в процессе синтеза би- и триметаллических систем на углеродном носителе приводит к резкому повышению коррозионной стабильности. Как следует из данных, приведенных на рис. 8, стабильность PdCo и PdCoCr сопоставима с коммерческим Pt катализатором. Согласно структурным исследованиям в составе PdCo, синтезированного на саже ХС 72, наблюдается существование двух фаз РdСо и Pd<sub>2</sub>Co при среднем размере частиц 16 - 18 нм. Удельная активность PdCo сопоставима с моноплатиновым коммерческим катализатором, особенно в области E<0.8 В (рис. 9).



Рис. 8. Массовая плотность тока с учетом концентрационной полярности, в зависимости от потенциала для реакции восстановления кислорода на различных катализаторах: 1 – E-TEK (40<sub>мас.%</sub> Pt); 2 – PdCo (5<sub>мас.%</sub>Pd); 3 – PdCoCr (20 <sub>мас.%</sub> Pd)

Полученные результаты позволили использовать PdCo катализатор в качестве заменителя Pt на катоде. Величина максимальной удельной мощности водородо-воздушного ТЭ составляет 0.23-0.24 Вт/см<sup>2</sup>. Это равно 60 – 70 % от максимальной мощности ТЭ с катодом на основе E-TEK 20 % Pt при одинаковых условиях изготовления и испытания МЭБ. Кратковременные ресурсные испытания показали вполне устойчивую работу ТЭ. Разработка катализаторов на основе Pd продолжается в направлении снижения размеров наночастиц сплава и увеличения массового содержания металлов на носителе.



Влияние циклирования потенциала дискового электрода (ΔЕ=0,6—0,9 В) на относительное изменение каталитической активности различных катализаторов: E-TEK (40 % Pt); PdCoCr (20 % Pd); PdCo (20% Pd); E-NEK (20 % Pd)

Рис. 9. Катодные катализаторы на основе Pd

## 5. ХАРАКТЕРИСТИКИ МЭБ С Н₃РО₄ С ПОЛИМЕРНЫМ СЕПАРАТОРОМ ДОПБИ И КОММЕРЧЕСКИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Работы ИФХЭ РАН/НИК НЭП по созданию МЭБ для ТЭ с рабочей температурой 160-180 °C базируются на применении сепаратора из полимера ДОП-БИ, который разработан и синтезирован в НИК НЭП, допированного фосфорной кислотой. Специальная методика очистки и допирования сепаратора сводит к минимуму отравление платинового катализатора. На рис. 10 представлены некоторые характеристики полимера и допированного сепаратора.

На данном этапе работы, пока мы не были уверены в том, что полимер ДОПБИ отвечает необходимым требованиям для применения в среднетемпературном ТЭ, разработка и оптимизация МЭБ проводились с использованием коммерческих моноплатиновых катализаторов.



Допирование: 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при 110-130 °C в течение 50 - 150 часов

Протонная проводимость при 160 °C 50 mS cm<sup>-1</sup> Storage modulus of doped film at 160 °C 10 MPa Acid content ~ 16 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> molecules per structural unit of DOPBI DOPBI thermal decomposition in air occurs at temperatures above 458 °C

Рис. 10. Параметры МЭБ с ДОПБИ полимерной мембраной и коммерческими катализаторами На рис. 11 показано влияние связующих: фторопласта, фтороэтиленпропилена, фумиона и нафиона. Как видно, желательно, чтобы содержание связующего не превышало 10-15мас.%. В этом интервале содержания (0 – 15 %) введение ДОПБИ не оказывает влияния на характеристики МЭБ. В отличие от этого увеличение количества Pt на катоде приводит к росту разрядного напряжения точно в соответствии с наклоном Тафелевской кривой восстановления  $O_2$  в  $H_3PO_4$ . Эти данные свидетельствуют об отсутствии влияния полимера на ионный транспорт в активном слое и протекание генерации тока в кинетическом режиме в отсутствии транспортных ограничений.



Рис. 11. Влияние отношения связующего к саже

# 6. ИСПЫТАНИЯ МЭБ В ПРИСУТСТВИИ 1% СО

При температуре выше 160 °С снижение характеристик незначительно (рис. 12). На этом же рисунке приведен пример ресурсных испытаний при плотности тока 0.2 А/см<sup>2</sup>. После выхода на режим скорость деградации составляет ~ 20 мкВ/ч.



Рис. 12. Влияние примеси СО в топливе на работу ТЭ

Коммерческие моноплатиновые катализаторы на стандартных углеродных носителях не являются оптимальными для фосфорнокислого электролита при 160 - 180 °C из-за высокой скорости коррозии как Pt, так и носителя. Поэтому мы приступили к разработке катализаторов на основе системы PtM. На рис.13 сопоставлены Тафелевские кривые для 40 %Pt (E-TEK) и синтезированной системы PtCo (40 %Pt).

При положительных результатах коррозионного тестирования эта система будет испытана в МЭБ. Не менее важным вопросом является повышение устойчивости сажи путем ее частичной графитизации.



Тафелевские зависимости реакции востановления кислорода.

15 М Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>; 160 <sup>о</sup>С; О<sub>2</sub>; плавающий газо-диффузионный электрод; 1 - Е-ТЕК (40% Pt); 2 - PtCo (40% Pt).

Рис. 13. Влияние примеси СО в топливе на работу ТЭ

- Модифицированные бинарные катодные катализаторы для прямого метанольно-кислородного топливного элемента / А.Ю. Цивадзе, М.Р. Тарасевич, В.А. Богдановская и др. // Доклады Академии наук. 2006. Т. 410. № 2. С. 203-206.
- Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Андреев В.Н. Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину// Российский журнал менделеевского общества. 2006. Т. 1. №6. С. 109-119.
- Цивадзе А.Ю., Скундин А.М., Тарасевич М.Р. Современные аккумуляторы и топливные элементы// Энергетика России: проблемы и перспективы. 2006. С. 436-450.
- 4. Топливный элемент с катионообменной мембраной для прямого окисления этанола в щелочной среде / А.Ю. Цивадзе, М.Р. Тарасевич, Б.Н. Ефремов и др. // Доклады Академии наук. 2007. Т. 415. № 6. С. 1.
- 5. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Эренбург М.Р. Неплатиновые наноразмерные электрокатализаторы окисления глицерина// Доклады Академии наук. 2008. Т. 419. № 2. С. 210-214.
- Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Капустина Н.А. Наноразмерные кобальтсодержащие электрокатализаторы для топливных элементов со щелочным электролитом//Доклады Академии наук. 2008. Т. 420. № 6. С. 788-791.
- 7. **Новые** наноразмерные катодные электрокатализаторы, толерантные к этанолу / А.Ю. Цивадзе, М.Р. Тарасевич, М.Р. Кузов и др. // Доклады Академии наук. 2008. Т. 421. № 1. С. 72-75.

Секция 2



# В.М. Авдюхина, Г.П. Ревкевич

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (физический факультет), Москва, Рос-

сия

# РОЛЬ ВОДОРОДА И ВАКАНСИЙ В СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

#### АННОТАЦИЯ

Методом рентгеновской прецизионной дифрактометрии (с использованием  $CuK_{\alpha 1}$  - излучения), компьютерного анализа дифракционных спектров (с использованием программы «Origin» и вейвлет –анализа) проведен цикл работ по изучению структурных характеристик и фазового состава ряда гидрогенизированных сплавов на основе Pd и их изменению в широком интервале времен эволюции. Предложена микроскопическая модель немонотонной структурной эволюции сплавов Pd-Me-H (Me-Er, Sm, Mo, Ta, Hf, W, Cu, In, Y).

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Проведенный цикл работ направлен на решение фундаментальной проблемы физики конденсированного состояния вещества, связанной с изучением закономерностей взаимодействия водорода с металлами и сплавами. Интерес к данной проблеме в последние годы усиливается, и это связано, прежде всего, с проблемами водородной энергетики.

Детальное понимание структурной эволюции и фазовых превращений в процессе длительной релаксации массивных образцов и фольг сплавов, насыщенных водородом, имеет существенное значение для водородной энергетики, поскольку для безопасной работы в этой области требуется использование изделий из металлов и сплавов, имеющих устойчивую кристаллическую структуру, с одной стороны, и хорошие водородсорбирующие свойства, с другой. Однако в металлах, взаимодействующих с водородом, наблюдается возникновение неустойчивых состояний [1], что может быть причиной нежелательных механических разрушений при эксплуатации систем с водородом.

С учётом того обстоятельства, что систематические исследования закономерностей изменения в процессе релаксации структурных и фазовых характеристик водородсодержащих материалов не проводились, целесообразно было исследовать материалы, которые обладают высокой водородсорбстностью. Уникальная способность палладия поглощать водород в больших количествах известна не один десяток лет. Поэтому палладий, а затем и сплавы на его основе, стали своеобразными модельными объектами для изучения различных особенностей влияния водорода на физические свойства материалов, а также на физические процессы, которые в них происходят.

Системы Pd-H и Pd-Me-H в нормальных условиях являются неравновесными и открытыми. Миграция водорода при насыщении и дегазации сплавов, флуктуация состава, различие удельных объемов сосуществующих фаз, разное сродство к водороду основной матрицы (Pd) и атомов примеси (Me) провоцируют создание разнообразных дефектов в них. В связи с этим важнейшей особенностью водородсодержащих палладиевых систем является возникновение и трансформирование в них различных дефектных структур в процессе старения, характер изменения которых также подлежит изучению.

Согласно [2] выход водорода из сплавов на основе палладия не может быть описан одной экспоненциальной кривой, причем временные зависимости дифракционных характеристик являются немонотонными (регулярными или стохастическими) функциями.

В подобном аспекте изучение водородсодержащих систем только начинается, и они подлежат тщательному исследованию.

# 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

# 2.1. Методики получения экспериментальных данных и гидрирования образцов

При исследовании структурного и фазового состояния сплавов на основе палладия после насыщения их водородом и в процессе релаксации использовались прецизионные рентгеновские методики, оригинальность которых состояла в том, что при проведении измерений зависимости интенсивности дифракционных максимумов от угла дифракции применялось монохроматизированное Cu K-α<sub>1</sub>излучение. Данное обстоятельство позволило с большой точностью провести анализ профилей дифракционных линий.

Дифракционные максимумы фиксировались в режиме сканирования с шагом 0.01-0.05 град.по  $\theta$ ; время сканирования менялось от 10 до 60 с в точке.

Гидрирование образцов проводилось электролитическим методом. В качестве электролита использовался слабый водный раствор NaF. Катодом служил исследуемый образец, анодом - платиновая пластина. Гидрирование проводилось при комнатной температуре. После гидрирования все образцы хранились при комнатной температуре на воздухе. Измерения интенсивности дифракционных максимумов проводились при комнатной температуре без термостатирования.

# 2.2. Методика обработки экспериментальных данных

Сглаженные методом Савицкого-Голая экспериментальные профили дифракционных макмимумов аппроксимировались одной или несколькими функциями Лоренца [3].

В образцах Pd-Me, подвергнутых пластической деформации, возникают упругие остаточные напряжения, приводящие к изменению параметра решетки вдоль нормали к поверхности образца [4]. Наличие таких напряжений приводит к тому, что параметры решетки  $a_{hkl}$ , рассчитанные из положения максимумов разных дифракционных максимумов (*hkl*), оказываются разными, хотя кристалл в целом остается кубическим. Найденный из положения дифракционного максимума период решетки  $a_{hkl}$  при наличии упругих напряжений есть

$$a_{hkl} = a_0 \sigma K_{hkl} , \qquad (1)$$

где 
$$K_{hkl} = S_{12} + (S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})\frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}.$$

Количество водорода, растворенного в матрице сплава, рассчитывалось из соотношения [5]

$$\frac{n_{\rm H}}{n_{\rm Pd-Y}} = 4.22\Delta a \ . \tag{2}$$

# 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

# 3.1. Возникновение вакансий в матрице сплавов при гидрировании

Установлено, что гидрирование сплавов сопровождается возникновением аномально большого числа вакансий [6]. Так, например, проведенный нами анализ периода кубической решетки сплава Pd-5ат.%Мо после насыщения его водородом при плотности тока 80 мА/см<sup>2</sup> в течение часа показал его немонотонное изменение в процессе релаксации [7]. На рис.1 представлена указанная выше зависимость от номера измерения. Из рис.1 видно, что а<sub>0</sub> после насыщения сплава водородом сначала растет, поскольку водород входит в решетку (до 8 ат.%), а затем начинает немонотонно уменьшаться. В интервале (22÷26) ч после гидрирования (на графике этот интервал соответствует номеру измерения 5) процесс уменьшения  $a_0$  приостанавливается, после чего период решетки опять начинает убывать. Эта величина достигает минимума (3,8827Å) через 96 ч после насыщения (9 состояние) и далее до 18,4 тыс.ч (13 состояние) испытывает небольшие колебания. Заметим, что, полученные значения  $a_0$ для исходного состояния Pd-Mo совпадали с литературными данными, а найденные через 4 суток после гидрирования оказались на 0,0040Å меньше. Это уменьшение периода решетки может быть обусловлено появлением вакансий, концентрацию которых можно рассчитать по формуле:

$$\frac{\Delta V_0}{V_0} = \frac{2\Delta a_0}{a_0} = n_{\text{вак}} \Delta V_{am} \,. \tag{3}$$

Найденное из эксперимента уменьшение периода решетки соответствует 1,5 % вакансий в системе, что на несколько порядков больше, чем в равновесном состоянии для сплавов Pd. Столь высокая концентрация вакансий в гидрогенизированных сплавах Pd-Mo-H сохранялась вплоть до 18,4 тыс.ч. Затем через 2,2 тыс.ч (14 состояние) их количество заметно уменьшилось, но еще через 1,1 тыс.ч (17 состояние) вновь возрасло до значений, полученных после (96÷120) ч релаксации.

Заметим, что в [8] был проведен теоретический анализ, который показал, что в системе Pd-H концентрация вакансий в присутствии, например, бат.% водорода, должна превысить ее равновесные значения в чистом Pd на три порядка. Однако для рассматриваемых в данной работе более сложных систем (Pd-Me-H) теория вакансий еще не построена.



Рис. 1. Изменение периода решетки сплава Pd-5 ат.%Мо-Н в процессе дегидротации

Высокая концентрация вакансий была получена нами и при изучении других сплавов системы Pd-M (M - Er, Sm, Mo, Ta, Hf, W, Cu, In, Y).

## 3.2. Немонотонные изменение величины упругих напряжений после гидрирования в процессе релаксации

В [9] было установлено, что межплоскостные расстояния для образцов Pd и сплавов Pd-Cu, Pd-Pt, Pd-Sm, Pd-Hf, увеличенные при деформировании поверхности образца шлифовкой и полировкой, уменьшаются анизотропно после гидрогенизации этих сплавов. В связи с этим нами была поставлена работа [10], целью которой было прояснение вопроса: сводится ли рассматриваемый эффект к изменению содержания водорода в системе или он связан с возникновением при насыщении и последующей дегазации некоторых промежуточных структур, обогащенных атомами водорода и дефектами. Объектом исследования был выбран сплав Pd-8ат.%Er, который электролитически насыщался водородом при плотности тока 80 мА/см<sup>2</sup> в течение 1 ч. В [10] было получено, что наблюдаемое изменение величины упругих напряжений, характеризующее возникновение сжатия кристаллической решетки, происходит в процессе релаксации неравновесной системы Pd-Er-H после ее насыщения водородом. Это означает, что обнаруженный эффект связан не просто с поглощением системой водорода, а с формированием в ней насыщенных водородом промежуточных структур, релаксационные характеристики которых заметно отличаются от релаксационных характеристик матрицы. Было предположено, что в первые часы дегазации в системе возникают дефектные комплексы, содержащие помимо атомов матрицы водород, вакансии и дефекты структуры (H-D-M-V комплексы), трансформация которых определяет характер временной зависимости ориентированных напряжений в деформированных сплавах Pd-Er-H. Было показано, что вызывающая упругое сжатие по нормали к поверхности трансформация дефектных D-М-комплексов при гидрогенизации в H-D-M-V- комплексы может быть связана с тем, что из-за более высокой энергии связи водорода с дефектами в Pd по сравнению с идеальным палладием, водород, а за ним и вакансии, поглощаются дефектными областями.

Проведенные расчеты упругих напряжений ( $\sigma$ ) и периодов решетки показали, что величина  $\sigma$  меняет знак после насыщения сплавов водородом. Также было показано, что их изменение в процессе релаксации происходит синхронно. Такое одновременное изменение этих величин связано с переходом значительной части вакансий из дефектных областей в матрицу и обратно.

Учет одновременного изменения  $a_0$  и от позволил нам уточнить состав дефектных комплексов, появляющихся при гидрогенизации в системе. Было показано, что вакансии должны поступать в дефектные комплексы вместе с водородом. Такая модель дефектных комплексов (H-D-M-Vкомплексы) позволяет более корректно объяснить также факт уменьшения удельного объема дефектных областей при гидрогенизации. Размер H-D-M-V-комплексов должен быть порядка нескольких нанометров, а их структура в различных сплавах подлежит дальнейшему выяснению.

# 3.3. Трансформации формы и изменение положения дифракционных максимумов после гидрирования в процессе релаксации

Для установления характера структурной эволюции и ее основных черт было проведено исследование ряда сплавов на основе палладия после насыщения их водородом при различных плотностях тока и различного времени насыщения (в том числе и циклического). На рис. 2 представлено изменение формы дифракционной линии (200) для сплава Pd-8ат.%Er, а на рис. 3 - изменение долей богатой и бедной эрбием фаз в процессе релаксации после гидрирования исследуемого сплава.



Рис. 2. Изменение формы дифракционного максимума (200) для различных времен релаксации сплава Pd-Er-H

В исходном состоянии дифрактограмма образца фиксировала одну систему линий, относящихся к ГЦК-решетке. Дифракционные линии имели колоколообразную форму и не содержали каких-либо особенностей, кроме размытия, обусловленного тем, что после изготовления образцов их поверхность шлифовалась и полировалась. После насыщения образца водородом дифракционные линии смещались в сторону меньших углов дифракции.



Рис. 3. Изменение разницы концентрации Er ( $\Delta C_{Er}$ ) в обогащенной и обедненной Er фазах (*a*) и зависимость доли обогащенной эрбием фазы C ( $\delta$ ) от времени релаксации после насыщения сплава водородом

Это означало, что водород входит в решетку образца с образованием твердого раствора внедрения.

Установлено, что в процессе дегазации образец становился явно двухфазным (рис. 2), причем, объемное содержание каждой из сосуществующих фаз менялось немонотонно (рис. 3). Такой характер изменения продолжался полтора года.

Из рентгендифракционных данных также было установлено, что при насыщении сплава Pd-8aт.% Ег водородом в нем, как в богатых, так и в бедных эрбием областях за счет восходящей диффузии атомов водорода возникают H-D-M-V -комплексы, концентрация водорода и вакансий в которых выше средней. Вследствие высокого сродства между атомами водорода (которыми эти комплексы обогащены) и атомами эрбия возникает восходящая диффузия и для атомов эрбия. Поэтому эти дефектные комплексы становятся своеобразными стоками для атомов эрбия. H-D-M-V-комплексы устойчивы, поэтому они представляют собой ловушки для атомов эрбия.

Вокруг ловушек формируются области, которые при насыщении и на начальной стадии дегазации дополнительно обогащаются эрбием, поэтому через них эрбий диффундирует в ловушки. В результате на начальной стадии релаксации происходит увеличение различий между концентрацией эрбия в богатых и бедных им областях ( $\Delta C_{\rm Er}$ ), что подтверждается экспериментально. После того, как различие в концентрации эрбия станет заметно превышать равновесные или метастабильные значения, усиливается градиентная диффузия, и процесс идет в противоположную сторону. В этом процессе, безусловно, участвуют атомы эрбия, окружающие ловушки, но ,возможно, на каких-то этапах и ловушки.

Интересной особенностью обнаруженного экспериментально явления является то, что диффузионный обмен между атомами Pd и Er не сводится только к увеличению концентрации эрбия в богатых и ее понижению в бедных Er областях. Происходит также изменение долей самих областей. богатых и бедных эрбием. Последнее может быть связано только с тем, что на каких-то этапах процесса эволюции рассматриваемых систем происходит увеличение концентрации Er и в некоторых бедных эрбием областях за счет других бедных им областей. Это, в действительности, является естественным следствием существования H-D-M-V- комплексов, как в богатых, так и в бедных эрбием областях, которые индуцируют восходящие потоки атомов эрбия, что и приводит к росту С. Перемещение атомов эрбия через границы ОКР неизбежно приводит к тому, что оно может происходить и через границы областей разной ориентировки. В связи с этим становится ясным и обнаруженное экспериментально временное несовпадение фаз изменения C и  $\Delta C_{Er}$ , поскольку эти процессы регулируются различными диффузионными потоками. Процесс нарастания концентрации эрбия в богатых им областях идет вплоть до появления критических значений концентрации, вслед за чем начинается обратный процесс. Множественность потоков и несовпадение их фаз и приводит к появлению осцилляций в фазовых превращениях, которые мы наблюдали.

При исследовании сплава Pd-7ат%Ta, который циклически насыщался водородом, было установлено, что дифракционные профили уже через час после каждого из насыщений образца водородом состоят из нескольких составляющих, т.е. становятся мультиплетами [11]. Не менее интересным является и то, что характер «многопиковости» дифракционных максимумов менялся в процессе релаксации через несколько часов. Таким образом, в [11] было впервые установлено, что насыщение водородом сплава Pd-Ta приводит к многофазному распаду и далее к немонотонной структурной эволюции системы Pd-Ta-H, частью которой является многофазный распад. Также показано, что временной характер изменений количества возникающих и трансформирующихся фаз и соотношения их объемов оказывается стохастическим.

# 3.4. Дискретная эволюция сплавов Pd-Me-H после насыщений водородом

Полученные экспериментальные данные также показали, что структурная эволюция после гидрогенизации сплавов на основе палладия оказывается весьма нетривиальной: вскоре после насыщения водородом в системе происходит многофазный распад, причем количество фаз и соотношение их объемов меняются со временем стохастически и притом с весьма высокими скоростями. Возник вопрос о таких чертах характера структурных превращений, как монотонность, непрерывность и скачкообразность. Ответ на эти вопросы должен быть подтвердить или опровергнуть гипотезу о существовании и особенностях многодолинного энергетического рельефа у исследуемых сплавов.

Проведенные исследования вышеуказанных сплавов показали, что на всех стадиях эволюции временные зависимости значений положений максимумов составляющих указывают на «прыжковый» (скачкообразный) механизм изменений групп сосуществующих фаз со временем. Это явление было названо дискретной эволюцией. Подчеркнем, что после всех насыщений и всех дифракционных максимумов как направления скачков, так и сопряженные с ними изменения интенсивности составляющих имели явно стохастический характер и были направлены в разные стороны. В целом можно сказать, что в системе Pd-Me-H происходят стохастические процессы переброса системы от одних составляющих к другим и изменения соотношения интенсивности компонент. Полученные данные отчетливо демонстрируют тот факт, что положения составляющих дифракционных максимумов и их смещения в 29-пространстве действительно носят дискретный характер.

Для сплавов Pd-Ta-H [12], которые 6 раз насыщались водородом, общий характер трансформаций после каждого из актов гидрогенизации был одинаков. Во всех случаях имело место трансформирование дифракционных максимумов из многофазного состояния в однофазное и обратно, и явно просматривался стохастический характер процесса релаксации. Однако детали этих трансформаций зависели и от состояния, предшествовавшего гидрогенизации. Было также установлено, что и для исходного состояния максимумы составляющих расположены в той же единой системе групп. Это означает, что многодолинная структура возникает уже в исходном состоянии и не очень сильно меняется в дальнейшем.

# 3.5. Изучение характера процесса β→α превращений в сплавах на основе палладия

При изучении отожженных образцов сплавов Pd- 5 и 10ат.%Си после их гидрирования наряду с αфазой, образовывалась и богатая водородом β-фаза. При этом оказалось, что периоды решетки, рассчитанные для разных дифракционных линий как в α-, так и в - фазах, имеют разные значения. Полученные зависимости периодов решетки от индексов дифракционных линий хорошо описывались в предположении, что вдоль поверхности образца действуют упругие напряжения [13]. При этом впервые было установлено, что для α- фазы это напряжения растяжения, а для β-фазы – напряжения сжатия. На рис. 4 представлен график зависимости изменения упругих напряжений в процессе эволюции после гидрирования сплавов системы Pd-Си водородом.

Показано, что образующиеся при насыщении в большом количестве вакансии достаточно быстро трансформируются в следующие структурные уровни, в результате чего образуются дислокационные петли большого радиуса. Дислокационные петли заполняются внедренными атомами, т.е. возникают плоские дефекты межузельного типа. В дальнейшем в  $\alpha$ -фазе наблюдается транформация этих дефектов: к ним идет сначала водород, а затем вакансии. В итоге дефекты становятся плоскими дефектами вакансионного типа.



Рис. 4. Изменение величины упругих напряжений в α-и βфазах после четырехкратного насыщения сплава Pd-Cu водородом

В β-фазе подобной трансформации не наблюдается, поскольку при существовании β- фазы атомы водорода преимущественно взаимодействуют с атомами матрицы, а не с дефектами.

Аналогичная картина наблюдается и для деформированных образцов.

При изучении фольг сплавов Pd-In-Ru-H также были установлены различные знаки напряжений в α-и β-фазах с обеих сторон фольги.

## 3.6. Увеличение диффузионной подвижности атомов РЗМ в сплавах Рd-РЗМ-Н

Во всех рассмотренных нами сплавах палладия с РЗМ (Er, Sm, Y) [14] наблюдалась сложная струк-

турная эволюция после насыщения их водородом в процессе длительной релаксации (например, наблюдение за структурными характеристиками в сплаве Pd-8ат.% Ег-Н велось более полутора лет). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что гидрирование сплавов на основе палладия, второй компонент которых обладает большим сродством к водороду, чем матрица сплава, приводит к существенному (на несколько порядков) повышению коэффициента диффузии атомов примеси (Y, Sm, Er). Возникающие в результате насыщения фазовые превращения прежде всего связаны с неоднородным распределением в матрице сплава водорода и вакансий, что ведет к неоднородному перераспределению атомов второго компонента. Образующаяся при этом система Pd-Me-H является неравновесной, что приводит к тому, что идущие в ней фазовые превращения могут иметь осциллирующий характер. Резко возрастающая диффузия второго компонента позволила наблюдать фазовые превращения на сравнительно малом временном интервале.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные нами исследования сплавов на основе палладия после электролического насыщения их водородов в процессе длительной релаксации дало возможным установить, что характерными чертами и ключевыми факторами немонотонной структурной эволюции в них являются:

 а) многофазный распад системы после гидрогенизации;

б) апериодическое изменение количества и структурных характеристик сосуществующих фаз;

в) дискретный (прыжковый) характер эволюции структуры;

г) существование многодолинной структуры термодинамического потенциала в обратном пространстве уже в исходном состоянии и незначительная ее корректировка при гидрогенизации и последующей релаксации;

д) возникновение после гидрогенизации аномально высокой концентрации вакансий, высокой концентрации водород-дефект-металл-вакансии комплексов и водород-вакансии-комплексов.

Предложена модель немонотонной структурной эволюции гидрогенизированных сплавов, главными особенностями которой являются:

а) потеря устойчивости системы вследствие закачки
в нее водорода, индуцирования аномально высокой
концентрации вакансий и формирования новой
дефектной структуры;

б) многофазный распад после гидрогенизации в силу его энергетической выгодности в многодолинной системе;

 в) дискретный (прыжковый) характер перестройки структуры системы в процессе эволюции;

г) непрерывная перестройка дефектной структуры в процессе релаксации системы за счет миграции водорода и вакансий, возникновения и трансформирования дефектов;

д) сложный характер изменения устойчивости возникшей системы и ее частей (ансамбля дефектных областей и матрицы) со временем, обусловленный различием скоростей процессов, указанных выше;

 е) разнесенность во времени максимумов неустойчивости областей матрицы и дефектных областей, приводящая к колебательному характеру рассматриваемого процесса.

# СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

 $a_0$  — период кубической решетки матрицы (Å);

 $\sigma$ - величина упругих напряжений (кг/мм<sup>2</sup>);  $s_{11}, s_{12}$  и  $s_{44}$  — коэфициенты упругой податливости;

 $s_{11}, s_{12}$  и  $s_{44}$  — коэфициенты упругой податля  $n_{\rm H}$  — количество атомов водорода;

 $n_{\rm Pd-Me}$  — количество атомов водорода,  $n_{\rm Pd-Me}$  — количество атомов твёрдого раствора;

 $\Delta a$  — величина, определяющая изменение периода решетки после гидрирования образца, Å;

*n*<sub>вак</sub> — концентрация вакансий;

*∆v*<sub>ат</sub> — относительное уменьшение объема атома при образовании одной вакансии.

- Писковец В.М., Сергеева Т.К., Башнин Ю.А., Носоченко О.В. Интенсификация обезводороживания стали 09Г2С контактным поглотителем водорода// Сталь. 1994. №7. С.60-62.
- Avdyukhina V.M., Katsnelson A.A., Revkevich G.P. Structural Changes and Their Kinetics in Hydrogen-Containing Palladium Systems// Platinium Metals Review. 2002. V.46.№ 4. C.169-176.
- 3. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. Осциллирующие фазовые превращения на начальной стадии релаксации в насыщенном водородом сплаве Pd-Er// Кристаллография. 1999. Т.44. №1 С. 1-4.
- 4. Авдюхина В.М., Кациельсон А.А., Ревкевич Г.П. Структурная эволюция в водородсодержащих сплавах Pd-Er// Поверхность (РСНИ). 2001. №2. С. 34-38.

- 5. Водород в металлах (под ред. Г.Алефельда, И.Фелкля). 1981.Т.1-2. М.: Мир. С. 430.
- 6. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Ревкевич Г.П. Немонотонная структурная эволюция в термодинамически открытых системах Pd-M-H, основные особенности и модели// Поверхность (РСНИ). 2002. №7. С. 34-37.
- 7. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. Неравновесные фазовые превращения осциллирующего типа в сплаве Pd-Er, релаксирующем после насыщения водородом // Вестник МУ, сер.3.1999.Т. 40. №5. С. 44-47.
- Смирнов А.А. Теория вакансий в сплавах внедрения// Украинский физический журнал. 1992. Т. 37. №8. С. 1188-1211.
- 9. Mitkova M.K., Revkevich G.P., Katsnelson A.A. Hydrogenation and X-Ray diffraction study of microstress in Pd alloys //J. All. Comp. 1995.V. 216. P.183-187.
- Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. Рентгенкинетическое изучение структурной релаксации сплавов после насыщения водородом// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. №9. С. 25-34.
- 11. Дискретная эволюция структуры гидрогенизированных сплавов на основе Pd / В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон и др. // ФТТ. 2004. Т.46. №3. С. 401-409.
- 12. Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. Особенности индуцированной водородом дискретной (прыжковой) эволюции структуры в сплавах Pd-Ta-H и Pd-Mo-H// ФТТ. 2005. Т. 47. №3. С.387-394.
- 13. Авдюхина В. М., Ревкевич Г. П. Изучение влияния меди на характер альфа-бетта превращений в сплавах Pd-Cu-H// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. №5. С. 35-42.
- 14. 14. Avdyukhina V. M., Revkevich G. P., Nazmutdinov A. Z., Burkhanov G. S., Roshan N. R., Kol'chugina N. B. Hydrogen-Induced Phase Transformations in Pd–8.3 at. % Y Alloy// Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2008. Vol. 2. №. 3. P. 429–432.

Д.Л. Астановский, Л.З. Астановский ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ», Москва, Россия

# ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ИЛИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА НА БОРТУ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

## АННОТАЦИЯ

Использование синтетических жидких углеводородов в качестве сырья для производства водорода на борту транспортных средств, оснащенных энергоустановками на топливных элементах, является важным фактором для широкого внедрения водорода в качестве альтернативного вида топлива.

Разработанная ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» технология получения синтетических жидких углеводородов из природного газа или попутного нефтяного газа, основанная на использовании высокоэффективных каталитических реакторов, теплообменных и массообменных аппаратов нового поколения, позволяет сократить капитальные вложения, уменьшить потребление сырья и энергоресурсов, практически полностью исключить вредные выбросы в окружающую среду, а также создавать высокоэффективные автономные установки малой единичной мощности. При этом получение водорода из синтетических жидких углеводородов исключает узел сероочистки исходного жидкого углеводородного сырья в составе установки получения водорода.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Создание высокоэффективных мобильных установок производства водорода малой производительности 1 – 10 кг/ч из жидкого углеводородного сырья для использования их на борту транспортных средств, оснащенных энергоустановками на топливных элементах, является важным этапом для широкого внедрения водорода в качестве альтернативного вида топлива для транспортных средств. При этом в качестве жидкого углеводородного сырья предпочтительнее использовать синтетические жидкие углеводороды (СЖУ), полученные из природного газа (ПГ) или попутного нефтяного газа (ПНГ). В синтетических жидких углеводородах практически отсутствуют соединения серы и другие компоненты, отравляющие катализаторы, применяемые при производстве водорода и его использовании.

Получение водорода на борту транспортных средств исключает высоко затратные стадии его компримирования, хранения, транспортировки и распределения, а также значительно повышает безопасность его использования. Получение водорода из СЖУ исключает узел сероочистки исходного жидкого углеводородного сырья в составе установки получения водорода.

#### 2. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИИ

Традиционные технологии получения СЖУ из углеводородного газа из ПГ или ПНГ основаны на трех основных стадиях [1] (рис.1):

- получение синтез-газа (смесь СО и H<sub>2</sub>), как правило, с использованием кислорода,
- синтез жидких углеводородов,
- облагораживание полученных жидких углеводородов с получением синтетических топлив.

Наиболее дорогой по капитальным вложениям и эксплуатационным затратам является первая стадия. В общем балансе затрат она занимает от 60 до 80 %.

Используемые в настоящее время технологии с применением трубчатых печей, шахтных реакторов, использованием кислорода для получения синтезгаза [2], не позволяют создавать рентабельные эффективные установки малой единичной мощности на 5 000, 10 000, 20 000 т СЖУ в год. Кроме того, такие установки выбрасывают в окружающую среду большое количество вредных компонентов (CO,  $NO_x$ ), а также парникового газа  $CO_2$ .

Анализ существующих технологий получения синтез-газа с последующей переработкой его в СЖУ и другие целевые продукты показывает, что любое дальнейшее совершенствование технологических схем с традиционно применяемыми катализаторами, технологическим оборудованием, и т.д., не дает ощутимых положительных сдвигов в экономике и экологии проведения технологических процессов.



Рис. 1. Принципиальная схема получения СЖУ из ПГ или ПНГ

# 3. НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЖУ

В результате многолетних исследований фирмой ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» были созданы каталитические реакторы [3], теплообменные [4] и массообменные [5] аппараты принципиально новой конструкции, использование которых позволяет создавать новые высокоэффективные энергосберегающие технологии, в том числе для переработки ПГ или ПНГ в СЖУ.

Технология ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» переработки ПГ или ПНГ в СЖУ для использования их в качестве сырья при получении водорода основана на использовании высокоэффективных каталитических реакторов, теплообменных и массообменных аппаратов нового поколения [1,6].

Эта технология обеспечивает значительное сокращение капитальных вложений, уменьшает потребление сырья и энергоресурсов, позволяет использовать высокоактивные мелкозернистые катализаторы (рис.2), исключает необходимость использования кислорода при получении синтез-газа, обеспечивает глубокую утилизацию тепла технологических и энергетических потоков, в том числе низкопотенциального, практически полностью исключает вредные выбросы в окружающую среду.



Рис. 2. Катализатор синтеза жидких углеводородов

Основными преимуществами технологии «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»<sup>®</sup> получения СЖУ из ПГ или ПНГ по сравнению с традиционными технологиями являются:

- возможность создания автономных высокоэффективных производств на заданную производительность, в том числе малую;
- исключение использования кислорода при производстве синтез-газа;
- значительное сокращение капитальных затрат и энергопотребления. По сравнению с традиционными производствами удельные капитальные вложения снижаются в полтора-два раза (в зависимости от мощности производства);
- удельные затраты сырья (ПГ или ПНГ) составят примерно 1500 м<sup>3</sup>/т жидких углеводородов;

- глубокая утилизация тепла технологических и энергетических потоков, в том числе низкопотенциального;
- процессы конверсии углеводородного сырья и синтез жидких углеводородов проводятся на высокоактивных мелкозернистых катализаторах при оптимальных температурных условиях в компактных каталитических реакторах конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»<sup>®</sup>;
- минимальное использование компрессорного оборудования;
- практически полностью исключаются вредные выбросы (NO<sub>x</sub> и CO) в окружающую среду;
- значительное сокращение выброса в окружающую среду парникового газа CO<sub>2</sub>.

Использование новой технологии переработки ПГ или ПНГ в СЖУ или в моторные топлива позволяет создавать высокоэффективные автономные установки малой единичной мощности. Это особенно важно для эффективной переработки ПНГ, а также переработки ПГ в жидкие углеводороды на малодебитных, низконапорных и отдаленных скважинах.

Создание эффективных автономных установок по переработке ПГ или ПНГ в СЖУ позволит:

- погасить факелы на промыслах, на которых сжигаются миллиарды кубических метров ПНГ;
- получить дополнительно десятки миллионов тонн высококачественных СЖУ и моторных топлив, соответствующих по качеству Евро-4 или Евро-5, обеспечивающих значительное сокращение вредных выбросов транспортных средств;
- практически полностью исключить вредные выбросы в окружающую среду (СО и NO<sub>x</sub>), а также парникового газа CO<sub>2</sub>.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новая технология и оборудование «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»<sup>®</sup> для производства синтез-газа и последующей переработки его в СЖУ пригодна для эффективного использования на любых месторождениях газа, вне зависимости от мощности месторождения. Компактные заводы по переработке ПГ и ПНГ могут быть размещены в местах его добычи, в том числе на платформах морских месторождений или в районах, расположенных вблизи от этих мест.

Технология ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» переработки ПГ или ПНГ в СЖУ для использования их в качестве сырья при получении водорода позволяет создавать высокоэффективные и компактные установки.

Получение водорода из СЖУ исключает узел сероочистки исходного жидкого углеводородного сырья в составе установки получения водорода.

Каталитические реакторы, теплообменные и массообменные аппараты конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»<sup>®</sup> успешно прошли проверку как на пилотных установках, так и в промышленности (рис. 3).



Рис.3. Подогреватель хвостовых газов второй ступени агрегата слабой азотной кислоты

В настоящее время ряд машиностроительных заводов РФ по лицензии ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» производят каталитические реакторы, теплообменные и массообменные аппараты новой конструкции.

- 1. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Получение жидких углеводородов (синтетической нефти) из природного газа // Химическая техника. 2007. №4. С.26-29.
- Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. -2-е изд., М.: Химия, 1986. - 512 с., ил.
- 3. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Реактор новой конструкции для проведения каталитических процессов // Катализ в промышленности. 2004. №3. С.37-43.
- 4. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Использование теплообменных аппаратов новой конструкции в теплоэнергетике // Теплоэнергетика. 2007. №7. С.46-51.
- 5. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Высокоэффективный аппарат для очистки газа // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2003. №8. С.З6.
- Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Высокоэффективная технология получения жидких углеводородов из природного или попутно нефтяного газа // Труды II Международной энергетической недели, VII Всероссийская неделя нефти и газа, 23-26 октября 2007 г., Москва, 2007. С.17-20.

# Д.Л. Астановский, Л.З. Астановский, А.В. Бурданов ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ», Москва, Россия

# ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА ИЗ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА БОРТУ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

#### АННОТАЦИЯ

Использование водорода в качестве альтернативного топлива для транспортных средств, оснащенных энергоустановками на основе топливных элементов, сдерживается из-за высокой стоимости водорода и отсутствия инфраструктуры, связанной с его производством, хранением, транспортировкой и распределением.

ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» разработан и реализован высокоэффективный процесс получения синтез-газа паровой конверсией углеводородного сырья с использованием каталитических реакторов и теплообменных аппаратов новой конструкции, который позволяет значительно снизить капитальные вложения, эксплуатационные затраты и сократить вредные выбросы в окружающую среду, а также создавать производства водорода на требуемую производительность, в том числе минимальную.

Новая технология уменьшает потребление сырья и энергоресурсов, позволяет использовать высокоактивные мелкозернистые катализаторы, исключает необходимость использования кислорода для получения водородсодержащего газа, обеспечивает глубокую утилизацию тепла технологических и энергетических потоков (в том числе низкопотенциального).

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Использование водорода в качестве альтернативного топлива для транспортных средств, оснащенных энергоустановками на основе топливных элементов, сдерживается из-за высокой стоимости водорода и отсутствия инфраструктуры, связанной с его производством, хранением, транспортировкой и распределением.

Высокая стоимость водорода обусловлена его производством известными традиционными методами, необходимостью его транспортировки, хранения и распределения, а также обеспечением безопасности на всех стадиях от производства до потребления, учитывающей использование водорода как одного из самых взрывоопасных и пожароопасных веществ.

Одним из условий широкого внедрения водорода в качестве альтернативного топлива для транспортных средств является создание мобильных высокоэффективных установок производства водорода малой производительности из жидкого углеводородного сырья.

#### 2. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Известно, что самый дешевый водород получают на крупнотоннажных установках производительностью 3-6 т/ч паровой конверсией природного газа [1]. Основными стадиями получения водорода по традиционной технологии являются очистка углеводородного сырья от соединений серы, паровая каталитической конверсия углеводородного сырья, паровая каталитическая конверсия оксида углерода и выделение водорода требуемого качества.

Традиционные технологии с применением трубчатых печей, шахтных реакторов, с использованием кислорода для получения синтез-газа не позволяют создавать рентабельные эффективные установки малой единичной мощности 1 – 100 кг/ч. Кроме того, такие установки выбрасывают в окружающую среду большое количество вредных компонентов (CO, NO<sub>x</sub>).

Получение водорода на установках малой мощности 1 – 100 кг/ч конверсией углеводородного сырья с использованием традиционных технологий и технических решений экономически не выгодно.

Анализ существующих технологий получения синтез-газа с последующей переработкой его в водород показывает, что любое дальнейшее совершенствование технологических схем с традиционно применяемыми катализаторами, технологическим оборудованием и т.д., не дает ощутимых положительных сдвигов в экономике и экологии проведения технологических процессов производства водорода.

# 3. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»

Энергосберегающая экологически чистая технология ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» получения водорода из углеводородного сырья основана на использовании высокоэффективных каталитических реакторов [2], теплообменных [3] и массообменных [4] аппаратов нового поколения.

ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» разработан и реализован высокоэффективный процесс получения синтез-газа паровой конверсией углеводородного сырья (рис. 1) с использованием каталитических реакторов (рис. 2) и теплообменных аппаратов новой конструкции, который позволяет значительно снизить капитальные вложения, эксплуатационные затраты и сократить вредные выбросы в окружающую среду. Новая технология уменьшает потребление сырья и энергоресурсов, позволяет использовать высокоактивные мелкозернистые катализаторы (рис. 3,4), исключает необходимость использования кислорода для получения водородсодержащего газа, обеспечивает глубокую утилизацию тепла технологических и энергетических потоков (в том числе низкопотенциального).



Рис. 1. Пилотная установка получения синтез-газа паровой конверсией ПГ под давлением 1,0 МПа



Рис. 2. Вариант схемы реактора конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»<sup>®</sup> для проведения паровой каталитической конверсии ПГ: 1 – катализатор; 2 – вход парогазовой смеси; 3 – выход конвертированного газа; 4 - выход теплоносителя; 5 – вход теплоносителя

Использование новой технологии получения водорода позволяет создавать высокоэффективные автономные стационарные и мобильные установки требуемой производительности, в том числе малой. Это особенно важно для создания и внедрения энергоустановок на основе топливных элементов с использованием водорода в качестве топлива, что является одним из приоритетных направлений в создании локальных источников энергии.

Удельные капитальные затраты сокращаются в 2-5 раз, энергозатраты уменьшаются примерно на 30 %. При этом стало возможным создание компактных, высокоэффективных установок как стационарных, так и мобильных на любую производительность, в том числе малую. В качестве сырья для таких установок могут использоваться газообразные или жидкие углеводороды. При этом предпочтительнее использовать синтетические жидкие углеводороды, полученные из газообразного углеводородного сырья, в которых практически отсутствуют соединения серы и другие компоненты, отрицательно влияющие на применяемые катализаторы при производстве водорода.



Рис. 3. Катализатор паровой конверсии ПГ КФИ-10



Рис. 4. Катализатор паровой конверсии СО

Создание автономных эффективных установок получения водорода производительностью, необходимой для его непосредственного использования, исключит такие высоко затратные стадии как транспортировка, хранение и распределение водорода. Кроме того, повышается безопасность при использовании водорода для энергоустановок на топливных элементах.

# 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными преимуществами технологии «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»<sup>®</sup> получения водорода из углеводородного сырья по сравнению с традиционными технологиями являются следующие.

- Возможность создания автономных высокоэффективных производств на заданную производительность, в том числе малую.
- Исключение использования кислорода при проведении конверсии углеводородного сырья.
- Значительное сокращение капитальных затрат и энергопотребления. По сравнению с традиционными производствами удельные капитальные вложения снижаются в 2÷5 раз (в зависимости от мощности установки).
- Глубокая утилизация тепла технологических и энергетических потоков, в том числе низкопотенциального в теплообменных аппаратах конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»<sup>®</sup>.
- Процессы паровой конверсии углеводородного сырья и конверсии оксида углерода проводятся на высокоактивных мелкозернистых катализаторах при оптимальных температурных условиях в компактных каталитических реакторах конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»<sup>®</sup>.
- Применение мелкозернистых катализаторов позволяет уменьшить объем загрузки катализатора и уменьшить размеры реакторов при сохранении низкого гидравлического сопротивления зернистого слоя.
- Минимальное использование компрессорного оборудования.
- Практически полностью исключаются вредные выбросы (NO<sub>x</sub> и CO) в окружающую среду.

Размещение установок производства водорода из жидкого углеводородного сырья на борту транспортных средств позволит:

- отказаться от компримирования, транспортировки, хранения и распределения газообразного водорода от установок его производства до мест потребления;
- использовать существующую инфраструктуру по распределению жидкого углеводородного сырья на существующих заправочных станциях;
- значительно повысить безопасность при производстве и потреблении водорода, так как исключается локальное объемное накопление водорода, т.е. количественно производство водорода будет равно его потреблению;
- обеспечить пробег транспортного средства от одной заправки 600 – 1000 км.

Каталитические реакторы, теплообменные и массообменные аппараты конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»<sup>®</sup> успешно прошли проверку как на пилотных установках, так и в промышленности (рис. 5).



Рис. 5. Экспериментальный реактор паровой конверсии СО в изотермических условиях

В настоящее время ряд машиностроительных заводов РФ по лицензии ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» производят каталитические реакторы, теплообменные и массообменные аппараты новой конструкции.

- Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. -2-е изд., М.: Химия, 1986. - 512 с., ил.
- 2. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Реактор для проведения каталитических процессов при оптимальных температурных условиях // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2005. №10. С.4-8.
- Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Высокоэффективный теплообменный аппарат конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»<sup>®</sup> // Химическая техника. 2005. №10. С. 10-13.
- Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Очистка газовых выбросов в массообменном аппарате конструкции ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» // Химическая техника. 2003. №8. С.29.

# Г.П. Глазунов

Институт физики плазмы, Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСОБО ЧИСТОГО ВОДОРОДА ПОПУТНО С УТИЛИЗАЦИЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

#### АННОТАЦИЯ

Разработана технология получения особо чистого (99,9999 процентов объемных) водорода. Изготовлен и испытан опытный образец установки с производительностью по водороду 1 Ncm<sup>3</sup>/c, на котором продемонстрирована возможность практической реализации предлагаемой технологии при утилизации этилового спирта, газа (бутана) и бензина для нагрева воды. Основным отличием предлагаемой технологии является то, что она состоит из одного технологического процесса - получения (генерации) особо чистого водорода. Поскольку при реализации данной технологии процесс получения особо чистого водорода ведут попутно при утилизации (сжигании) горючих веществ (углеводородов), например, при нагреве воды, в результате экономятся энергозатраты на поддержание необходимых параметров процесса получения водорода, а необходимость в его очистке отпадает.

# 1. ВВЕДЕНИЕ

Особо чистый водород необходим в химической, электронной и других отраслях промышленности, а также для проведения научных исследований в научно-исследовательских лабораториях при решении задач реализации управляемого термоядерного синтеза. Получение водорода с чистотой 99,9999 % об. и лучше является актуальной задачей совершенствования технологического процесса его производства.

Известны различные способы получения газообразного водорода. Наиболее известный из них это электролиз самого дешевого и доступного сырья - воды. Получение водорода осуществляется разложением молекул воды H<sub>2</sub>O на водород и кислород и выделением образовавшегося молекулярного водорода. Для этого применяют многочисленные известные устройства электролитического разложения воды или водяного пара (см. например, [1]). Для получения особо чистого водорода приходится использовать дополнительные системы очистки от примесей – азота, паров воды и др. [2]. Однако такая технология недостаточно экономична изза высокого энергопотребления, которое обусловлено прочностью связей между ионами водорода и кислорода в молекуле воды, а также необходимостью очистки полученного водорода.

Известны также способы получения водорода путем конверсии в реакторе водяного пара в среде раскаленного железа до окислов железа и водорода [3]. Эти способы основаны на химической реакции получения водорода 3Fe+4H<sub>2</sub>O = Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+4H<sub>2</sub>. Водород получают из водяного пара путем его конвер-

сии в среде накаленного в высоковольтном разряде технического железа. Затем подвергают двустадийному осушению и сбору в интерметал-лидные компрематоры, доводящие водород при десорбции до высокой степени чистоты, составляющей 99,99 %. Способ является энергоемким, сложным, а получаемый водород требует дополнительной очистки.

Известны способы получения особо чистого (с чистотой 99,9999 % об.) водорода с использованием мембранных технологий [4]. Используется тот факт, что через металлические мембраны из палладия (его сплавов) и никеля проникает только водород, благодаря его высокому коэффициенту диффузии в этих металлах. Сырьем для получения особо чистого водорода служат обычно продукты конверсии газообразных или жидких углеводородов, например, метана. В работе [5] описан способ паровой каталитической конверсии метана в конверсионной трубе с отбором водорода из зоны реакции через водородопроницаемые мембраны из сплава палладия Pd-Ru и обогревом реакционного объема гелиевым теплоносителем. Водород получают следующим образом: парогазовую смесь пропускают через реакционный объем, в котором находятся капилляры из сплава палладия, навитые на слой катализатора, нанесенный на трубу реакционного объема. Капилляры и катализатор нагреваются при помощи потока высокотемпературного (800-950 °C) гелия до температуры 530 °С. Продвигаясь в трубе реакционного объема парогазовая смесь нагревается и конвертируется согласно реакции  $CH_4 + H_2O = CO$ + 3H<sub>2</sub>. Конверсионный газ отдает часть водорода через стенки капилляров (за счет разности парциальных давлений) за пределы реакционного объема. Как видно из приведенных выше сведений, способ является энергоёмким (нагрев мембран теплоносителем), сложным. Кроме того, возможно отравление поверхности мембран углеродом (СО+H<sub>2</sub>= H<sub>2</sub>O+C), что приведет к нестабильности и снижению производительности процесса.

В работе [6] описана технология получения особо чистого водорода из этилового спирта путем его термического разложения на поверхности мембраны из палладия и последующей диффузии водорода через мембраны, нагретой прямым пропусканием через нее электрического тока, спирт подвергается дегидратации согласно реакции  $2C_2H_5OH = 4CH_2 + 2H_2O$ , а образующийся этилен разлагается на

водород и углерод. Отличительной особенностью способа является то, что генерация (получение) водорода и его фильтрация осуществляется в одном элементе установки, а именно в диффузионнокаталитической мембране. Способ обеспечивает получение очень чистого водорода (99,9999 % об.) без использования дополнительной очистки, поскольку через диффузионно-каталитическую мембрану из палладия (или его сплавов с серебром) при температуре 700 - 800 °С проходит только водород и не проходят другие газы. Подобными свойствами обладает мембрана из никеля. Однако этот способ требует расхода электроэнергии на нагрев диффузионно-каталитической мембраны, и потому малоэкономичен. Необходимо отметить также, что образующийся углерод вызывает деградацию свойств мембраны которая со временем снижает производительность способа.

В данной работе ставилась задача получения особо чистого водорода способом, который исключал бы расходы электроэнергии на нагрев мембраны, а также снижал вероятность ее отравления углеродом.

# 2. ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для решения поставленной выше задачи предлагается вести процесс получения особо чистого водорода попутно при сжигании горючих веществ (углеводородов), нагревая диффузионно-каталитическую мембрану в пламени сгорания этих веществ [7]. Диффузионно-каталитическая мембрана отделяет объем с горючими веществами от объема для сбора чистого водорода и должна иметь каталитическую активность к процессам термического разложения продуктов горения углеводородов.

Следует отметить, что возможность создания практически значимых стационарных потоков водорода из пламени сжигания углеводородов через диффузионно-каталитическую мембрану не является очевидным фактом. Действительно, образующийся в пламени водород может сгорать, вступать в соединение с углеродом и так далее. Поэтому были проведены специальные опыты по доказательству принципиальной возможности осуществления такого способа получения особо чистого водорода. Диффузионно-каталитическую мембрану в виде палладиевой трубки диаметром 6 мм, толщиной 0,25 мм, длиной 100 мм, герметически запаянную с одной стороны и присоединенную с другой стороны к вакуумному объему для измерения потока водорода и (или) его накопления, помещали в пламя спиртовой горелки и нагревали до температуры от 300 до 700 °С (в зависимости от местоположения в пламени). Схема опыта и принцип работы генератора водорода ясны из рис. 1, 2.

Одновременно с нагревом мембраны проводился нагрев в пламени горелки емкости с водой (на схеме не показана). При этом, как видно из рис. 3, при темпер а -



Рис. 1. Схема получения особо чистого водорода при утилизации углеводородов: *1*- камера сжигания углеводородов; *2*- камера генератора особо чистого водорода; *3*- вакуумная камера; *4*- система откачки; *5*- датчик вакуума, *6*- датчик масс-спектрометра; *7*- компрематор



Источник пламени горения

Рис. 2. Принцип работы генератора особо чистого водорода



Рис. 3. Температурные зависимости удельной производительности получения водорода

туре мембраны T = 700 °C, удельный поток водорода qиз пламени горелки через мембрану в вакуумный объем составляет ~ 0,08 Nсм<sup>3</sup>/с.см<sup>2</sup>. Общий поток водорода Q при этом составляет около 1 Nсм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/с (0,036 граммов H<sub>2</sub>/ч). Измерение потока водорода и расчет удельного потока проводились методом постоянного давления по методике, аналогичной описанной в работе [6]. С ростом температуры мембраны давление водорода p в вакуумной камере постепенно растет. Когда значение p устанавливалось на постоянном (максимальном) уровне, производилось его измерение. Зная это давление и скорость откачки S, можно рассчитать поток водорода в соответствии с уравнением  $q = (p-p_0)$ ·S/F, где F – эффективная площадь поверхности мембраны, а p<sub>0</sub> – начальное давление в камере измерений.

Близкие результаты были получены при использовании газовой (используемый газ – бутан) и бензиновой горелок. Как видно из кривых, приведенных на рис. 3, для всех видов сгорающих углеводородов поток водорода через мембрану практически одинаков, и во всех случаях существенно выше, чем при дегидратации этилового спирта в работе [6]. Чистота генерируемого водорода оценивалась при помощи масс-спектрометра МХ-7304. Анализ массспектров остаточного газа в вакуумной камере до и после включения генератора водорода показал отсутствие роста пиков примесных газов (воды, кислорода, азота, СО, СО<sub>2</sub> и др.). Это свидетельствует о высокой степени чистоты генерируемого водорода (лучше, чем 99,9999% объемных).



Рис. 4. Установка для получения особо чистого водорода



Рис. 5. Установка для получения особо чистого водорода – вид со стороны A (см. рис. 4)

Рассмотрим пример реализации предлагаемой технологии в лабораторной (полупромышленной) установке по генерации особо чистого водорода. Эта установка (см. рис. 4 и 5) содержит газовую горелку 1, диффузионно-каталитическую мембрану 2. выполненную из набора шестналиати паллалиевых трубок, каждая из которых имеет диаметр 6 мм, с толщиной стенки 0,25 мм, длиной 200 мм. Эти трубки расположены с зазором 6 мм и герметически запаяны с одной стороны. Над мембраной 2 расположен теплообменник 3 для нагрева воды. Палладиевые трубки мембраны открытой стороной присоединены к коллектору, который, в свою очередь, через вентили присоединен к вакуумному объему 4 и накопителю водорода 5. В вакуумном объеме 4 размещены датчики для измерения потока водорода и его давления (на рисунках не показаны). В установке может быть предусмотрена возможность с помощью специальных устройств (на рисунках не показаны) изменять интенсивность пламени газовой горелки 1 и (или) местоположение мембраны 2 в пламени, и (или) возможность регулировать теплоотвод от мембраны 2, например, путем изменения скорости откачки потока водорода, который удаляется из трубок мембраны.

Установка работает следующим образом. Открыв вентиль вакуумной камеры 4, с помощью специальных насосов (на рисунках не показаны) откачивают внутренний объем диффузионнокатали-тической мембраны 2 и трубопроводов до давления не хуже 5·10<sup>-7</sup> Торр. Потом открывают подачу газа в горелку 5 и поджигают его. При сжигании газа пламя нагревает мембрану 2 и теплообменник 3. Температуру мембраны контролируют при помощи закрепленной на ней хромелькопелевой термопары (на рисунках не показана). При нагреве мембраны до температур в диапазоне от 300 до 800 °С через нее идет поток водорода в вакуумную камеру 4, который измеряется датчиками давления. Температуру мембраны регулируют, изменяя температуру пламени или расстояние от мембраны к пламени, или регулируя скорость откачки водорода из трубок мембраны, изменяя, таким образом, теплоотвод от нее. Полученный водород может поступать потребителю (например, подаваться в вакуумную установку). В случае, если водород не поступает сразу потребителю, закрывают вентиль вакуумной камеры 4 и вентиль трубопровода потребителя и открывают вентиль в накопитель 5 (компрематор), выполненный на основе интерметаллидов, поглощающих водород.

При температуре мембраны 700 °С из пламени горелки в вакуумную камеру 4 поступает поток особо чистого водорода ≈16 Nсм<sup>3</sup>/с (или около 13,8 г Н<sub>2</sub>/сутки или 5 кг/год). Простые оценки показывают, что при увеличении количества трубок в мембране до 100 возможно производство около 30 кг особо чистого водорода в год (полупромышленное производство). В качестве источника водорода может использоваться пламя, образующееся при сжигании любых веществ, которые содержат углеводороды: газы, спирты, уголь, дрова и так далее. В качестве диффузионно-каталитической мембраны можно использовать любой металл или сплав с высокой диффузионной подвижностью водорода и активной каталитической поверхностью к продуктам сжигания. Каталитическая поверхность мембраны должна размещаться в пламени сжигания углеводородов. Заметим, что при использовании вместо палладия никелевой мембраны в наших опытах при тех же условиях поток водорода уменьшался на порядок.

#### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При сжигании горючих веществ на основе углеводородов, например, спиртов, природных горючих газов, бензина, и т.д. идет химическая реакция окисления углерода кислородом воздуха. Например, в случае горения спирта это  $C_2H_5OH + 3O_2$ =  $2CO_2 + + 3H_2O + 1386,87$  кДж/моль. Физикохимические процессы в пламени горения в настоящее время изучены недостаточно полно и для их уточнения необходимо проведение дополнительных исследований. Однако известно [8], что в пламени горения углеводородов помимо продуктов реакции CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O присутствуют еще H<sub>2</sub>, H, CO, гидроксилы и др. Поэтому каналы поставки водорода в мембрану из пламени могут быть различными: термическое разложение несгоревших углеводородов на поверхности мембраны (по механизму, изложенному в работе [6]), молекулярный и атомарный водород, распад молекул воды на нагретой каталитически активной поверхности мембраны. Вследствие этого производительность предлагаемого способа существенно (в несколько раз) выше, чем при каталитическом разложении паров спирта. При этом нет необходимости в специальном нагреве мембраны при помощи нагревателя или прямым пропусканием электрического тока, поскольку она нагревается пламенем сгорания горючих веществ. Кроме того, поскольку в процессе горения углерод связывается кислородом в виде летучих соединений (СО<sub>2</sub>), он не оседает на поверхности мембраны, и проблема деградации свойств мембраны в предложенном способе устраняется.

Отметим, что для нагрева мембраны используется лишь незначительная часть тепла, которое выделяется при сжигании. Так, проведенные оценки показывают, что при массе использованной в опытах палладиевой мембраны около 12 г, для ее нагрева до 700 °С нужно не более 4 кДж (64 кДж для нагрева 16 мембран). Основное же тепло от сжигания углеводородов утилизируется по своему прямому назначению, например, для нагрева воды.

Очевидно, что особенно целесообразно размещать такие установки для получения особо чистого водорода в местах, где непрерывно сжигают большие количества топлива: в котельных, тепловых электростанциях и др. Расходы топлива на получение водорода будут составлять весьма незначительную часть по сравнению с расходами топлива по основному назначению. В сущности, особо чистый водород можно получать как побочный продукт топливных установок. Это обеспечит низкую себестоимость особо чистого водорода.

# 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технология получения особо чистого газообразного водорода. Отличительной особенностью предлагаемой технологии является то, что водород получают в пламени сгорания горючих соединений, содержащих в своем химическом составе водород, например спиртов, бензина, угля, природного газа и т.д., на поверхности диффузионно-каталитической мембраны, выполненной, например, из палладия (его сплавов) или никеля. Водород диффундирует через мембрану и поступает непосредственно потребителю (в вакуумную камеру) либо накапливается в специальных компрематорах и баллонах.

# СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

Q – поток водорода через мембрану (количество водорода в Ncm<sup>3</sup>при нормальных условиях выделяемого генератором водорода за секунду), Ncm<sup>3</sup>/c

 $N \, \mathrm{cm}^3$  – количество водорода в 1 см<sup>3</sup> при нормальных условиях

q – удельный поток водорода через мембрану (количество водорода Ncm<sup>3</sup>, выделяемого 1 см<sup>2</sup> поверхности диффузионно-каталитической мембраны генератора водорода), Ncm<sup>3</sup>/с·cm<sup>2</sup>

T – температура мембраны генератора водорода, °C

*p*<sub>0</sub> – давление в вакуумной камере до запуска генератора водорода, Торр

*p*- давление в вакуумной камере при работе генератора водорода, Торр

*S* – скорость откачки вакуумной камеры, Торр/л.с

*F* – эффективная рабочая поверхность диффузионнокаталитической мембраны, см<sup>2</sup>

- 1. Патент Российской Федерации № 2142905, 1999.
- 2. Морозов В.С., Морозов Д.В., Морозов Е.В., Демешев С.Г. Водород чистый, как побочный продукт производства технического водорода // Технические газы. 2005. №5. С.42-44.
- 3. Патент Российской Федерации 2191742, 2000.
- Гольцов В.А. Водород в металлах // В сб. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика, вып. 1(2), Москва: ИАЭ, 1977. С. 65-100
- Конверсионная труба для паровой каталитической конверсии углеводородных газов с отбором водорода из зоны реакции и с обогревом гелиевым теплоносителем / В.В Поздеев, Б.В. Шаньгин, М.Ф. Шопшин и др. // В сб. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерная техника и технология. Вып.2. Москва: ИАЭ. 1989. С. 66-68.
- Glazunov G.P., Volkov E.D., Baron D.I. Study of low hydrogen flows into high-vacuum systems // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. V. 24. P. 829-831.
- 7. Патент Украины № 86884, 2009.
- 8. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.

А.М. Гюльмалиев<sup>1</sup>, И.А. Султангузин<sup>2</sup>, П.А. Шомов<sup>3</sup>, Ю.В. Яворовский<sup>2</sup>

ФГУП «Институт горючих ископаемых», Москва, Россия (1) Московский энергетический институт (технический университет), Россия (2) ООО НТЦ «Промышленная энергетика», Иваново, Россия (3)

# ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

# АННОТАЦИЯ

С целью получения водорода методами химической термодинамики исследован равновесный состав процессов термического разложения и паровоздушной газификации органических соединений природного происхождения: различных углей отличающихся по элементному составу (бурых, каменных и антрацитов).

Определены оптимальные значения технологических параметров процесса, обеспечивающие максимальный выход водорода. Проведен сравнительный анализ энергетической эффективности рассмотренных процессов.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения природного происхождения являются одним из альтернативных источников получения водорода для энергетических целей и химической промышленности. Для переработки этих соединений на водородсодержащий газ применяется метод газификации в различных его вариантах, технология которого достаточно хорошо отработана в отечественной и зарубежной литературе.

Процесс газификации по ряду причин (идет при относительно высокой температуре ~800-1100 °С, продукты газификации являются простыми соединениями и находятся в газовой фазе) достаточно хорошо моделируется методами химической термодинамики.

### 2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

С применением методов химической термодинамики нами исследован равновесный состав продуктов процесса паровоздушной газификации органических соединений природного происхождения: из различных углей отличающихся по элементному составу (бурых, каменных и антрацитов).

Учитывая широкое разнообразие марочного состава углей РФ [1], при выборе наиболее перспективной сырьевой базы газификации представлялось целесообразным провести термодинамическую оценку преимущественно энергетических углей России углей всего ряда углефикации (по содержанию углерода  $C^{daf}$ , %) – от бурых канско-ачинских до антрацитов Восточного Донецкого и Кузнецкого бассейнов (табл. 1).

При такой оценке рассмотрены следующие показатели равновесной газификации: выход (нм<sup>3</sup>/кг) и теплота сгорания (кДж/нм<sup>3</sup>) продуктового газа, содержание в нем H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, мольное отношение H<sub>2</sub>:CO, КПД процесса η (по отношению низших значений теплоты сгорания газа и исходного угля).

Термодинамические расчеты равновесного состава выполнены по компьютерной программе, описанной в [2], из условия достижения минимума свободной энергии Гиббса химической системы. Детали методики расчета газификации мацералов газового угля изложены в работе [3], расчета газификации подмосковного бурого угля - в [4].

Расчеты проводились с учетом среды газификации  $H_2O$ - $O_2$ - $N_2$  для энергетических углей всего ряда углефикации, указанного выше. Основные расчеты проведены при температуре процесса 850 °C, подаче воздуха 1.28 нм<sup>3</sup>/кг и водяного пара 0.54 кг/кг угля.

Помимо исходных углей, представленных пятью элементами (см. табл. 1), водяного пара и основных компонентов воздуха (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>), учтены еще 15 газовых компонентов – возможных продуктов реакций газификации (CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, SCO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [2, 4].

# 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Основные результаты расчетов термодинамики газификации углей 1-18 приведены в табл. 2.

Видно, что равновесные значения конверсии как углерода сырья, так и водяного пара в принятых условиях существенно зависят от марки угля, составляя соответственно 72.18-98.91 и 80.92-99.53 %.

При атмосферном давлении (P = 1 атм) и температуре 1123 К (850 °C) сухой продуктовый газ в качестве основных компонентов содержит H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Количество аммиака NH<sub>3</sub> в продуктах газификации не превышает 0.2, а сероводорода H<sub>2</sub>S, оксидов серы (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SCO) и азота (N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>) – 0.005 об. %.

В пределах отдельных марок конверсия углерода  $(\alpha_C)$  снижается, а конверсия водяного пара  $(\alpha_{B,\Pi})$  возрастает по мере увеличения содержания в угле углерода  $C^{daf}$  (при повышении степени углефикации). При этом значения  $\alpha_C$  в среднем уменьшаются, а  $\alpha_{B,\Pi}$  – повышаются при переходе от бурых углей к каменным и далее к антрацитам.

КПД газификации определялся по формуле [3, 5]

$$\eta = 100 \ V_r Q_i^{\nu} / Q_i^{daf} , \qquad (1)$$

где  $V_{\Gamma}$  – удельный выход сухого газа, нм<sup>3</sup>/кг;  $Q_i^{\nu}$  – низшая теплота его сгорания, кДж/нм<sup>3</sup>;  $Q_i^{daf}$  – низшая теплота сгорания органической массы угля,

№	Марка	Элементный состав, % на daf								
	угля	С	Н	Ν	S	$O_d$	МДж/кг			
1	Б	69.88	4.76	1.28	0.52	23.56	26.896			
2	Б	71.20	4.93	1.11	0.21	22.55	27.909			
3	Б	74.0	5.2	0.8	0.3	19.7	29.330			
4	CC	73.7	3.2	2.2	0.5	20.4	28.033			
5	CC	77.0	3.6	2.0	0.4	17.0	28.870			
6	CC	80.2	4.0	2.0	0.4	13.4	30.125			
7	CC	85.0	4.3	2.0	0.4	8.3	33.472			
8	CC	88.0	4.7	2.2	0.3	4.8	35.146			
9	CC	89.1	4.5	1.9	0.5	4.0	35.564			
10	Г	75.0	4.6	2.4	0.5	17.5	29.288			
11	Г	80.0	5.7	2.8	0.5	11.0	33.263			
12	Г	84.5	5.6	2.3	0.8	6.8	34.936			
13	Т	88.3	3.7	2.1	0.5	5.4	33.890			
14	Т	90.1	4.3	2.0	0.6	3.0	35.146			
15	Α	90.8	3.6	1.4	1.29	2.91	36.220			
16	А	90.9	3.0	1.3	0.98	3.82	35.170			
17	А	93.5	2.1	2.0	0.4	2.0	33.723			
18	A	93.9	1.3	1.0	1.55	2.25	33.339			

Таблица 1. Элементный состав и теплота сгорания углей для газификации (по данным [1])

кДж/кг; а также взаимной зависимостью между значениями теплоты сгорания угля и продуктового газа при изменении  $C^{daf}$  (коэффициент корреляции между величинами  $Q_i^v$  и  $Q_i^{daf}$  составляет r = 0.891).

Более низкие значения выхода продуктового газа и отношения в нем H<sub>2</sub>/CO в процессе газификации слабоспекающихся углей обусловливаются, повидимому, меньшим содержанием водорода в углях марки CC по сравнению с углями других марок при равных (или близких) значениях C<sup>daf</sup>. Действительно, как показывает анализ, показатель H<sup>daf</sup> исходных углей тесно связан как с выходом газа при взаимодействии угля с O<sub>2</sub> воздуха и водяным паром в условиях термодинамического равновесия, так и с При этом, как следует, выявляются общие корреляции для углей всех рассмотренных марок, включая марку СС. Общая корреляция с показателем  $H^{daf}$  углей всех марок (r = 0.986) характерна также для равновесного выхода водорода  $V_{\rm H2}$  ( ${\rm Hm}^3/{\rm kr}$ ), определяемого по формуле

$$V_{\rm H_2} = c_{\rm H_2} V_{\rm r}/100,$$
 (2)

где  $c_{\rm H_2}$  – содержание H<sub>2</sub> в сухом продуктовом газе, об. %.

Как показывают данные табл. 2, в продуктовом газе в небольших количествах содержится метан и диоксид углерода. Содержание метана находится в тесной корреляции с содержанием углерода (r = 0.951), а содержание в газе CO<sub>2</sub> – с содержанием

мольным отношением H<sub>2</sub>/CO в продуктовом газе.

*Таблица 2.* Результаты термодинамического расчета газификации углей РФ различных марок на паровоздушном дутье при атмосферном давлении (температура 850 °C, подача воздуха 1.28 нм<sup>3</sup>/кг, водяного пара 0.54 кг/кг)

N₂	Марка	Конвер	Конверсия, % Выход Состав сухого газа, об. %			Состав сухого газа, об. %			Отноше-	$O_{i}^{\nu}$	КПЛ	
	угля	углерода	водяного	газа,						ние	$\mathcal{L}_{l}$ ,	процесса
		угля	пара	нм <sup>3</sup> /кг	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	СО	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /CO	кдж/нм	<b>η</b> , %
1	Б	98.91	80.92	3.70	31.52	30.36	34.41	3.66	0.05	0.916	7764	97.10
2	Б	98.68	83.64	3.76	32.10	29.81	34.96	3.07	0.06	0.918	7899	97.59
3	Б	97.83	89.46	3.87	33.00	28.88	36.07	1.94	0.11	0.915	8152	98.18
4	CC	98.08	89.77	3.64	28.52	31.03	37.59	2.43	0.07	0.752	7894	98.48
5	CC	95.99	94.79	3.75	29.78	30.07	38.80	1.17	0.18	0.767	8166	97.73
6	CC	91.89	97.45	3.80	30.81	29.76	38.67	0.36	0.40	0.797	8324	94.37
7	CC	84.38	98.75	3.77	31.31	29.92	37.66	0.27	0.84	0.831	8377	87.56
8	CC	79.56	99.08	3.76	32.05	30.03	36.54	0.18	1.20	0.877	8416	83.28
9	CC	78.08	99.17	3.72	31.62	30.29	36.66	0.17	1.26	0.862	8403	81.88
10	Г	97.03	92.48	3.84	31.86	29.49	37.02	1.48	0.15	0.861	8158	98.09
11	Γ	90.64	97.55	3.97	34.23	28.58	36.21	0.42	0.56	0.945	8430	93.26
12	Г	84.00	98.68	3.89	34.02	28.76	35.97	0.23	1.02	0.946	8505	87.50
13	Т	79.45	99.14	3.66	29.99	30.89	37.87	0.19	1.06	0.792	8322	82.83
14	Т	76.55	99.25	3.68	31.19	30.64	36.68	0.15	1.34	0.850	8379	80.41
15	А	75.71	99.32	3.60	29.71	31.28	37.60	0.16	1.25	0.790	8314	79.37
16	Α	76.10	99.33	3.54	28.44	31.72	38.54	0.17	1.13	0.738	8261	79.41
17	Α	72.60	99.48	3.41	26.45	33.04	39.20	0.15	1.16	0.675	8137	75.48
18	A	72.18	99.53	3.32	24.48	33.82	40.54	0.15	1.01	0.604	8051	74.66

кислорода в исходном угле (r = 0.912). Что касается азота – балластного компонента продуктового газа, то его среднее содержание  $c_{\rm N_2} = 30.46 \pm 1.34$  % обу-

словливается постоянством подачи воздуха на газификацию, а колебания от средней величины разным содержанием азота в углях. Расчеты показывает, что увеличение подачи окислителя (с 1.2 до 4 молей O<sub>2</sub> на 100 г угля) приводит к более полному выгоранию углерода, но если в случае бурых углей степень конверсии углерода повышается только на ~1 %, то при переходе к антрациту это повышение достигает ~24 %. Поскольку в рассматриваемом случае в качестве окислителя используется воздух, то при увеличении его подачи в продуктовом газе повышается содержание балластных компонентов  $(N_2 \text{ и CO}_2)$ , что приводит к снижению калорийности газа и падению КПД процесса газификации: для бурых углей - на ~50 %, для низкометаморфизованного угля марки СС - на ~40 %, для тощего угля на ~20 % и для антрацита – на ~14 %.

При увеличении подачи водяного пара (с 0.54 до 0.72 кг/кг) степень превращения  $H_2O$  снижается, причем для бурых углей на ~80 %, а для антрацита только на ~50 %. Отношение  $H_2/CO$  в продуктовом газе при повышении подачи водяного пара несколько повышается при газификации бурых и слабоспекающихся каменных углей и снижается в случае тощего угля и антрацита.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на равновесный состав газификации существенное влияние оказывают как марочная принадлежность угля, так и технологические условия ведения процесса.

В зависимости от его направленности (получение топливного газа или газа для того или иного синтеза) возможен соответствующий подбор как оптимальной сырьевой базы, так и оптимального технологического режима ее переработки.

Наибольшая концентрация водорода и максимальный выход газа при одинаковых условиях процесса газификации могут быть получены из газовых углей.

В перспективе именно газовые угли могут стать основной сырьевой базой для производства больших объемов водорода из органических соединений природного происхождения.

- 1. Еремин И.В., Броновец Т.М. Марочный состав углей и их рациональное использование. М.: Недра, 1994. 256 с.
- 2. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Моск. гос. горный ун-т, 2003. 556 с.
- 3. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Шпирт М.Я. Расчет термодинамики паровоздушной газификации мацералов угля // ХТТ. 2009. № 3. С. 37.
- Термодинамическая оценка оптимальных условий химических реакций получения водорода / А.М. Гюльмалиев, И.А. Султангузин, Ю.В. Яворовский // Труды II Международного симпозиума по водородной энергетике. М.: Издательский дом МЭИ, 2007. С. 144-147.
- 5. Печуро Н.С., Капкин В.Д., Песин О.Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. М.: Химия, 1986. 352 с.

*А.Л. Дмитриев, В.К. Иконников, В.И. Румянцев, В.Ю. Рыжкин* ФГУП Российский научный центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург, Россия

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ПАРОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ АВТОНОМНЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК

# АННОТАЦИЯ

Представлена технология получения водорода (8,1 кг/ч) и водяного пара (377кг/ч при T=300 °C, P = 11—12 МПа) при гидротермальном окислении промышленных порошков алюминия водой. Рассмотрены варианты использования данной технологии в автономных экологически чистых энергетических установках для получения электроэнергии и тепла в местах лишенных централизованного энергоснабжения или в качестве резервных, а также в транспортных системах и в объектах Минобороны.

Экономика развивающихся стран требует все большего потребления энергоресурсов.

Одной из проблем современной энергетики, основанной на использовании ископаемых топлив, является их исчерпаемость. Кроме того, все большее значение приобретают экологические последствия сжигания углеводородных энергоносителей, связанных с выбросами в атмосферу «парниковых» газов и, в первую очередь, диоксида углерода. Мировой общественностью принимается ряд мер для предотвращения глобального экологического кризиса. Согласно Киотскому протоколу, выбросы парниковых газов должны быть снижены к 2012 году по отношению к 1990 году на 5,2 %. Недостатком централизованного энергоснабжения являются также потери электроэнергии в электросетях, которые составляют 12,75 %.

Предполагается кардинальное решение указанных проблем на основе водородной энергетики с использованием водорода, получаемого из воды, в электрохимических генераторах (ЭХГ), отличающихся высокой эффективностью.

Однако ряд перспективных в экономическом плане территорий могут быть удалены от сетей централизованного энергоснабжения. Например, на территории российского Севера сейчас эксплуатируется свыше 10 тыс. мелких дизельных электростанций, ежегодная потребность в топливе которых превышает 2 млн т. Кроме того, около 30 млн семей и фермерских хозяйств имеют загородные дома, которые, как правило, не подключены к системе централизованного энергоснабжения.

Переход на автономные энергоустановки с топливными элементами связан с поставкой водорода. Поскольку хранение и транспортировка газообразного водорода представляет определенные технические трудности, предпочтительнее вырабатывать водород на месте потребления.

Для получения водорода в автономных установках в большинстве случаев используют метод парокаталитической конверсии углеводородов. Этот метод имеет ряд существенных недостатков: вопервых, значительный выброс диоксида углерода в атмосферу, во-вторых, требуется применение дорогостоящих систем очистки конвертируемого газа от значительного количества примесей. От указанных недостатков свободен гидротермальный способ получения водорода при взаимодействии порошка алюминия с водой в специальном реакторе [1].

Алюминий производится из природного сырья, запасы которого огромны. Его хранение и транспортировка не требуют специальной инфраструктуры. По аналогии с водородом имеется возможность возвращения твердых продуктов окисления алюминия (высокодисперсного порошка гидроксида алюминия - бемита) в цикл его производства. Алюмоводородная энергетика [2] не потребует увеличения производства алюминия, снижает экономические затраты и делает процесс получения водорода экологически чистым и безотходным, сходным с электролизом. Поэтому использование алюминия дает возможность создавать экологически чистые водородные энергоустановки в местах отсутствия электроэнергии и привозного водорода.

Известные методы гидролиза алюминия в реакторах основаны на применении водного раствора либо щелочи, либо каталитически активных присадок (солей ртути, галлия или серебра), используемых для разрушения защитной пленки гидроокиси, покрывающей металл и препятствующей проникновению в алюминий водородных ионов. Однако указанные растворы и добавки неприемлемы с точки зрения реализации экологически чистых, коррозионно безопасных и дешевых методов. Известны также опыты по применению для этих целей ультрадисперсных и нанопорошков алюминия, которые в силу повышенной пирофорности могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси. Кроме того, они слишком дороги и не имеют промышленной базы для их производства.

Технология непрерывного получения водорода взаимодействием промышленного порошка алюминия марки АСД-1 (табл. 1) с чистой водой была разработана в ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» [1,4,5] на основе реакции гидротермального окисления алюминия при околокритических параметрах воды ( $T \cong 300$  °C, P = 10,0 - 15,0МПа):

 $Al + 2 H_2O = AlOOH + 1,5 H_2 + Q_p$ ,

где  $Q_p \approx 400$ кДж/моль – тепловой эффект реакции.

Manua	Г	рануломе	трически	й состав	Удельная	Насыпная	НКП	Пена		
порошка	0-5	5-10	10-20	20-30	30-50	50-90	поверхн. м <sup>2</sup> / г	плотность кг / м <sup>3</sup>	РП г / м <sup>3</sup>	y.e
АСЛ -6	2	65	10	0	0	0	$0.52 \pm 0.54$	700	< 65	12.3
АСД-4	2	36	35	6	3*	до 0,3	$0,35 \div 0,37$	800	< 65	6,5
АСД - 1	4,4	7,6	20	21	47*	до 0,3	0,14 ÷ 0,16	1000	100	2,4

Таблица 1. Характеристика промышленных порошков алюминия

Получаемый в результате химической реакции твердый продукт реакции — гидроксид алюминия (бемит) AlOOH — может либо возвращаться в цикл производства алюминия, либо после некоторой переработки использоваться в качестве ценного сырья в химической промышленности (для производства катализаторов). При указанной технологии помимо чистого водорода получается пар. Пароводородная смесь может быть использована для выработки на турбине дополнительной электроэнергии. По расчетам суммарный электрический КПД комбинированной энергоустановки может достигать 80 – 85 %. Кроме того, остаточное тепло может быть использовано для теплоснабжения, что особенно важно для северных районов страны.

На основе разработанной технологии в ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» создана опытная установка непрерывного получения высокочистого водорода и пароводородной смеси с производительностью 100 нм<sup>3</sup>/ч водорода и 380 кг/ч пара [1,4,5]. В качестве сырья используется промышленный крупнодисперсный порошок алюминия типа АСД-1. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. Пароводородная смесь из реактора (6) через дроссельный регулятор (7), поддерживающий заданное давление 6 МПа при расходе смеси  $G_{\rm см}$ , направляется в теплообменник-конденсатор (8) и далее – в сепаратор (9), где водород отделяется от воды при температуре 70-80 °C. Выделившийся водород, пройдя через редуктор (10), поддерживающий необходимую производительность, фильтр (11), улавливающий остаточный высокодисперсный порошок бемита, и осушитель (12), поступает потребителю. Вода из сепаратора (9) направляется в сборник конденсата (13), в котором из нее выделяется остаточный растворенный водород, поступающий затем на утилизацию. Суспензия бемита через дроссельный клапан (15), в котором ее давление снижается до атмосферного, направляется в циклонсепаратор (17), где большая часть воды испаряется и в виде насыщенного пара уходит в конденсатор (18), а бемит - через сборник (16) выводится из установки. В конденсаторе (18), так же, как и в сборнике конденсата (13), происходит выделение остаточного водорода. Подпиточная вода, пройдя систему водоподготовки (20), поступает в емкость (21) и затем вместе с собранным конденсатом из (13) направляется в смеситель (4).

Общий вид действующей установки представлен на рис. 2. Особенность технологического процесса, разработанного в РНЦ «Прикладная химия», – непрерывность работы установки, обусловленная как достаточной текучестью суспензии, содержащей порошок бемита [1,4], так и непрерывным поступлением реагентов в реакторы.



Рис. 1. Схема опытной установки: *1* – бункер; 2 – шнек; 3 – электрический двигатель; 4 – смеситель, 5 – питательный насос высокого давления; 6 – реактор; 7 – дроссель; 8 – теплообменник; 9 – сепаратор; 10 – редукционный клапан; 11 – фильтр; 12 – осушитель водорода; 13 – сборник воды; 14 – насос низкого давления; 15 – дроссель; 16 – циклон-сепаратор; 17 – сборник бемита; 18 – конденсатор; 19 – насос подпитки; 20 – система водоподготовки; 21 – питательная емкость

Эффективность реактора оценивалась эксергетическим методом, который, во-первых, исходит из конкретной оценки максимально полезной работы как разности потенциалов Гиббса, во-вторых, позволяет реально оценить составляющие потерь работоспособности веществ, участвующих в процессе [5].

В табл. 2 приведены экспериментально подтвержденные расчетные характеристики реактора.

Эксергетический КПД реактора определяется как отношение суммарной термической эксергии продуктов реакции к суммарной термической эксергии компонентов, вступающих в реакцию:

 $\eta_e = \Sigma E_j / \Sigma_{I.}$ 

Согласно опытным данным  $\eta_e \cong 0.8$ ; без учета термической эксергии бемита  $\eta_e^* \cong 0.68$ .

В топливном элементе расходуется главным образом поток химической эксергии водорода. Эта величина (0,259 МВт, см. табл. 2) составляет 57,3 % от потока термической эксергии пароводородной смеси, выходящей из реактора (0,184 + 0,268 = = 0,452MBт), который может быть преобразован в электрическую мощность.

Следовательно, в энергетической установке, использующей только водород в топливных элементах, не реализуется почти половина потока термической эксергии пароводородной смеси. Поэтому эффективную энергоустановку, работающую на продуктах гидротермального окисления алюминия при температуре 350 °C, следует создавать как комбинированную, включающую в себя кроме топливных элементов еще и тепловую турбину [5].

Схема предполагаемой энергетической установки с низкотемпературными топливными элементами типа PAFC и парогазовой турбиной приведена на рис. 3.

Эта схема включается в дополнение к схеме установки получения водорода, представленной на рис. 1.

Таблица	2.	Характеристики	реактора
,			

Вещество	Алю- миний	Вода	Водород	Водяной пар	Бемит	Итого
Расход при входе в реак- тор, кг/ч	72,0	586	-	_	-	658,0
Расход при выходе из реактора, кг/ч	_	112	8	378,0	160,0	6,0
Эксергия при входе в реактор, МВт	0,658	0,058	_	_	_	0,716
Эксергия при выходе из реактора, МВт	_	0,018	0,268	0,184	0,078	0,548
Доля в потоке эксергии при выходе, %	_	3,5	53,0	28,2	15,3	100,0



Рис. 2. Общий вид опытной установки получения пароводородной смеси (производительностью по водороду ≈8кг/ч и по водяному пару ≈380кг/ч)

Пароводородная смесь, поступающая из реактора (6), расширяется в турбине (22) до давления, обеспечивающего работу ТЭ  $\cong$  0,5МПа. В теплообменнике-конденсаторе (8) происходит конденсация водяного пара, а водород направляется в блок полной осушки (9 – 12, см. рис. 1), затем в топливный элемент (24). Уходящие из ТЭ газы содержат водяной пар, который конденсируется в теплообменнике (26). Сконденсированная вода возвращается в питательную емкость (21) (см. рис. 1). Теплота конденсации пара, выделяющаяся в теплообменниках (8) и (26), может быть использована для теплофикации.

Основные технические характеристики предполагаемой комбинированной энергоуста-новки на базе существующей опытной установки получения водород, приведены в табл. 3.

К настоящему времени представленная энергоустановка не имеет аналогов. Такие установки могут быть предназначены для автономного и аварийного электро- и теплоснабжения различных объектов и поселков, в особенности удаленных от сетей централизованного энергообеспечения. При некоторой модернизации они могут найти применение также для транспортных средств, т.к. исключают проблемы хранения водорода. Получаемый в процессе химической реакции бемит после некоторой переработки может являться ценным сырьем в химической и других отраслях промышленности (в частности, в производстве катализаторов) при товарной стоимости, в несколько раз превышающей начальную стоимость порошка алюминия, что создает предпосылки быстрой окупаемости проекта.



Рис. 3. Схема предполагаемой энергоустановки, использующей водород и пароводородную смесь: *1- 21-* см. рис. 1; *22 –* турбина; *23 –* электрический генератор; *24 –* топливный элемент; *25 –* сепаратор конденсата за ТЭ; *26 –* охладитель газов за ТЭ

Таблица 3. Характеристики предполагаемой комбинированной энергоустановки, использующей разработанную установку получения водорода и пароводородной смеси

Расход порошка алюминия,	Расход воды, кг/ч	Расход рабочего тела турбины, кг/ч		Температу- раконденса- ции пара, °С	Мощность ЭХГ, кВт	Мощность парово- дородной турби- ны, кВт	Суммарная мощность энергоустан.,
кг/ч		H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>				кВт
72	72	380	8	96	160	49	209

- Энергетическая установка подводной лодки / А.Л. Дмитриев, В.К. Иконников, Б.В. Никифоров и др. Патент на изобретение РФ № 2236984, приоритет 02.10.2003.
- Шейндлин А.Е., Жук А.З. Концепция алюмоводородной энергетики//Рос.хим.ж. 2006. Т. L. № 6. С. 105–108.
- 3. Дмитриев А.Л., Прохоров Н.С., Гришин В.Г. Гибридная энергоустановка для хранения и получения водорода // Альтернативная энергетика и экология. № 3. 2004. С. 28-31.
- 4. Установка непрерывного получения водорода путем гидротермального окисления промышленных порошков алюминия / В.К. Иконников, В.Ю. Рыжкин, А.И. Румянцев и др. // Материалы Второй Росс.конф. «Физ. проблемы водородной энергетики». СПб., 21 – 23 ноября 2005.
- 5. Иконников В.К., Кириллов А.И., Харченко С.С., Ходак Е.Л. Термодинамическая эффективность энергоустановок с топливными элементами, использующими продукты гидротермального окисления алюминия // Материалы Второй Росс.конф. «Физ. проблемы водородной энергетики». СПб., 20 – 22 ноября 2007.

# С.В. Жубрин

Kingston University London, United Kingdom

# КОМПЛЕКСНАЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМОГИДРАВЛИКИ СИСТЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

### АННОТАЦИЯ

Описываются теория, апробации и приложения комплексной газо-жидкостной модели для расчета течения и тепломассообмена в устройствах систем высокого давления для получения водорода путем электролизного расщепления воды. Модель базируется на численных решениях уравнений сохранения для каждой из двух фаз, обменивающихся массой, теплом и импульсом. Апробация модели проводится путем сравнения результатов расчета с литературными и лабораторными данными. Модель обеспечивает надежное прогнозирование технологических тенденций и в состоянии дать удовлетворительную точность расчетов. Представляются результаты, демонстрирующие модельные предсказания операционного поведения электролизных систем в условиях типичных сценариев.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ожидается, что производство водорода путем электролиза будет одной из технологий, открывающих возможность повышения степени утилизации мощностей таких возобновляемых и экологически чистых источников, как ветровая и солнечная энергии. Электролиз использует электроэнергию для разложения воды на ее составляющие, т.е. водород и кислород. Этот процесс осуществляют в ячейках, состоящих в простейшем случае из катода, на котором генерируется водород, анода, где выделяется кислород, и водяного электролита между ними.



Рис. 1. Компоновка однобатарейной системы

Типичные биполярные электролизные системы, два варианта которых показаны на рис. 1 и 2, состоят из многочисленных ячеек, собираемых в батареи фильтрпресс-конструкции, коллекторов и распределителей электролита, сепараторов, обеспечивающие его отделение от газов и охлаждение, и соединительной сети труб, обеспечивающих циркуляцию газожидкостной смеси [1].





Разработка доступных для инженеров математических моделей таких установок имеет большое значение как ответ на требования повышения эффективности и снижения капитальных затрат на существующие и будущие конструкции систем электролиза воды и оптимизации происходящих в них процессов.

# 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

#### 2.1. Уравнения сохранения

В настоящей модели учитывается, что скорости и температуры газовой фазы, в общем случае, отличны от тех, которыми обладает жидкий электролит. Как следствие, математическая формулировка модели опирается на полный набор уравнений сохранения, включающий соотношения фазовых неразрывностей потока и транспортные уравнения импульса, удельной энтальпии, массового состава и объемных долей каждой из двух взаимодействующих фаз. Описание смеси газа и жидкости проводится методами механики сплошной среды на основе концепции взамопроникающих континуумов, связанных друг с другом через межфазные обменные эффекты.

Подробный вывод уравнений можно найти в [2], а их конкретные формулировки приведены в [3].

## 2.2. Компоновка системы и ее разбивка

Модель обучена отслеживать разбивку общего теплогидравлического цикла на его составляющие, объединяемые циркулирующими потоками. Вся электролизная система, подробно описанная в [3], разбивается на ряд подсистем вдоль направления движения электролита, как показано на рис. 1. Это делается из соображений удобства построения соответствующего набора уравнений, привязанных к доминирующим в данной области процессам и выбора наиболее подходящей размерности их расчетного описания. Выделенные подсистемы включают сепаратор, батарею ячеек, коллекторные, распределительные и соединительные каналы и трубы. Вспомогательные модели, описываемые в следующей секции, были развиты и апробированы для каждой из выделенных подсистем.

#### 2.3. Вспомогательные модели

<u>Модель турбулентности.</u> Расчет эффективной вязкости, сочетающей вклады ламинарной и турбулентной природы, проводится с использованием концепции модели [4], формулирующей алгебраические уравнения для ее вычисления, построенные по значениям локальных чисел Рейнольдса. Основные особенности ее развития в область двухфазных течений заключаются в следующем: а) предполагается, что обе фазы имеют одинаковое значение турбулентной вязкости, характерное для их смеси; б) ее смесевое значение вычисляется, как осредненные по объемным долям турбулентные вязкости каждой фазы; и в) фазовые турбулентные вязкости определяются через локальные значения скоростей фаз и расстояния до ближайшей стенки.

<u>Межфазный обмен импульсом</u>. Динамическое взаимодействие между фазами, имеющими различные скорости, обычно представляется через коэффициент межфазного трения. В нашей модели он вычисляется единообразно по формуле, имеющей структуру, аналогичную той, которая широко применяется в расчетах течений газожидкостных дисперсий. Она связывает коэффициент межфазного трения с коэффициентом гидравлического сопротивления дисперсного фрагмента и его эффективным диаметром [5]. В определении последнего предполагается, что все дисперсные фрагменты обладают сферической формой, а сопротивление является функцией числа Рейнольдса, построенного по диаметру этой сферы.

Фрагментарный состав. Модель баланса популяций для расчета переменности размеров пузырей в двухфазном потоке с доминирующим присутствием жидкой фазы была развита на основе многогрупповой дискретизации газового потока с целью определения вероятности каждой пузырьковой группы, обладающей заданным размером. Модели Lehr, Mewes [6] и Luo, Svendsen [7] были использованы для представления эффектов коагуляции и дробления. Они позволили описать переход пузырей из одной размерной группы в другую в соответствии с правилами слияния/расщепления, сформулированными ранее для многожидкостной модели турбулентности [8]. Применение метода, однако, показало, что его эффективность сильно зависит от точности представления производных скоростей и других переменных, которая значительно ухудшается, когда зазоры между препятствиями и стенками приходится представлять на расчетных сетках, содержащих всего лишь несколько вычислительных ячеек.

Нам удалось преобразовать метод баланса популяций в более простую, алгебраическую модель фрагментарного размера, позволяющую рассчитывать распределение размеров дисперсных фрагментов во всем наблюдаемом диапазоне изменения относительных содержаний жидкости и газа, а затем протестировать ее работу сравнением с балансом популяций и апробировать сопоставлением с экспериментальными данными. Алгебраическая модель основана на равновесном пределе транспортного уравнения дисперсного размера, сконструированного таким образом, чтобы следовать изменениям диаметров газовых и жидких включений, происходящим под воздействием локальных условий течения.

Для практического использования расчеты фрагментарного состава потока обобщаются композиционной режимной картой. В ней для каждой из подсистем размеры дисперсных фрагментов вычисляются согласно условным алгебраическим корреляциям, по форме подобным приведенным в [9], которые настраиваются по локальным значениям объемной доли газа, скорости жидкого электролита, системному давлению и геометрическим факторам.

<u>Инверсия фаз.</u> При малых газосодержаниях имеет место движение отдельных газовых пузырей в непрерывном потоке жидкости, а дисперсия капель в несущем газовом потоке образуется в ситуациях, когда объем газа превышает тот, который занят жидкой фазой, т.е. физически непрерывной является газовая фаза. Инверсией фаз считается явление, при котором совместно движущиеся фазы меняются ролями, т.е. непрерывная фаза становится дисперсной и наоборот.

Подход, применяемый в настоящей модели, опирается на предположение о возможности сосуществования дисперсий обоих типов. Для расчета коэффициента сопротивления дисперсных фрагментов используется соотношение из [5], которое считается применимым для потоков как капельной, так и пузырьковой природы. Две величины коэффициента межфазного трения объединяются в единое выражение, являющееся непрерывным для обеих дисперсий. В идейном отношении этот подход является преемственным по отношению к тому, который успешно применяется для моделирования парожидкостных потоков в реакторных контурах [10].

<u>Сопротивления трения</u>. Расчет скорости естественной циркуляции электролита в системе определяющим образом зависит от баланса сил плавучести, межфазного трения и местных гидравлических сопротивлений. Создаваемые местными сопротивлениями дополнительные потери давления включаются в моделирование движения по уравнениям сохранения импульса через силы сопротивления на единицу объема потока. Результирующий сток импульса оказывает влияние на величину градиента давления, делая перепад последнего пропорциональным квадрату фазовой скорости в рассматриваемом контрольном объеме.

При помощи этого подхода удается экономично учесть эффекты потерь напора в подъемных и опускных трубах с многочисленными изгибами различной кривизны, местные сопротивления в подсистемах раздающих и сборных коллекторов батарейных сборок, гидравлические сопротивления теплообменных пучков, расположенных в подсистеме сепаратора, а также смоделировать влияния одиночных препятствий подсеточного масштаба [11]. Численная реализация сопротивлений и потерь напора осуществляется единообразным использованием массива факторов трения, включающего набор локальных величин, вычисляемых подходящим образом для каждой из подсистем.

<u>Межфазный тепломассообмен</u>. Объемные коэффициенты теплообмена между фазами находятся с использованием величины межфазной поверхности в единице общего объема смеси и значения числа Нуссельта. Первая легко получается из предположения о сферической форме фрагмента и его диаметра. Из второй величины, скорректированной на эффекты массообмена, и его движущей силы, представляемой числом массопереноса, вычисляются коэффициенты межфазной массоотдачи.

Системные источники/стоки теплоты. Они возникают как следствия выделения Джоулева тепла в электролите и его охлаждения в теплообменнике сепаратора. Мощность первого определяется рабочим напряжением, плотностью тока, числом ячеек в батарее и площадью поверхности электродов.

Передача теплоты в теплообменнике выражается через его эффективность. Затем определяется теплоотвод от электролита: последовательно, для каждого элемента теплообменной секции, на которые она подразделяется. Далее, секционный теплоотвод распределяется по контрольным объемам и используется в качестве источникового члена в уравнениях элементарных численных балансов. Та же величина, но с обратным знаком, удобна для расчета выходной температуры потока охладителя по его тепловому балансу при известной входной температуре.

<u>Дополнительные соотношения</u>. Характеристики насыщения, такие как энтальпия и концентрация паров воды, находятся путем прямого интегрирования уравнения Клайперона—Клаузиуса. Удельный объем влажного газа получается из уравнения состояния. Другие свойства веществ газовой фазы рассчитываются из хорошо известных уравнений термодинамики идеальных газовых смесей.

#### 2.4. Рабочие условия и физические свойства

Для каждого варианта модельных расчетов задается давление в системе в диапазоне от 5 до 30 бар. Плотность электролита определяется как 1265 кг/м<sup>3</sup>, (для 70 °C и 30 % раствора КОН), а локальная плотность водорода получается из уравнения состояния идеального газа. Эффективная фазовая вязкость определяется вкладами молекулярной и турбулентной природы. Для удобства жидкость рассматривается как формально несущая фаза, и ее ламинарная вязкость используется, при необходимости, в оценках режимов течений.

#### 2.5. Граничные условия

Плотность электрического тока считается равномерно распределенной по поверхности электродов. Для заданной плотности тока по закону Фарадея рассчитывается скорость генерации водорода по нормали к поверхности катода. По ее значению для конкретных условий рабочего давления, температуры и площади поверхности катодов вычисляется массовый расход газа на его входе в жидкость. Затем, всем зависимым переменным присваиваются подходящие входные значения. Через пристенные функции условия отсутствия скольжения выставляются на стенках для параллельных им компонент скорости газа и жидкости. Предполагается, что стенки являются непроницаемыми, а тепловые потери к окружающей среде незначительны по сравнению с тепловыми потоками внутри системы. Массовый баланс всей системы обеспечивается, как и в реальных условиях эксплуатации, внешним подводом такого количества электролита, которое компенсирует его потери с газовым потоком, покидающим систему через выход в верхней части сепаратора, где граничные условия базируются на задании внешнего давления.

#### 2.6. Численные методы

Представленная модель реализована в многоцелевой вычислительной системе PHOENICS [12]. Процедура численного решения обычно проводится маршевым методом до установления стационарного состояния системы. Итерационные сканирования расчетного поля проходят вдоль оси электролизной батареи, начиная от катода первой по ходу ячейки, до противоположного конца сборки. Итерации осуществляются до достижения приемлемой сходимости к промежуточному решению на каждом временном шаге. Более детальное изложение численных особенностей можно найти в [12].

Все вычисления сделаны на декартовой координатной сетке, содержащей до 500 000 вычислительных ячеек в зависимости от геометрической сложности конкретной установки. Несмотря на то, что сравнение расчетов на разных сетках показывает некоторые различия, их величина считается приемлемой, с практической точки зрения, численной ошибкой.

## 3. АПРОБАЦИЯ МОДЕЛИ

Для проверки разработанной модели были проведены расчеты по условиям опубликованных наблюдений, а также осуществлены специальные эксперименты по измерениям температурного режима и скоростей циркуляции в системах промышленного электролиза. Данные в последних были получены для системных давлений в диапазоне от 5 до 10 бар и плотности электрического тока от 1 до 4  $\kappa A/m^2$ .

Сравнение экспериментальных и численных результатов говорит, что настоящая модель несколько завышает реальные циркуляционные расходы для системы под давлением 5 бар, но не более чем на 6 %. Подобное соответствие имеет место и для более высоких давлений, а также при сравнениях по температурам электролита в циркуляционном тракте.

Установлено, что технологические тенденции, предсказываемые моделью, находятся в хорошем согласии с реальными рабочими показателями. Удается также адекватно прогнозировать наблюдаемые в экспериментах реакции системы на вариации режимно-конструктивных условий: изменение интенсивности циркуляции в зависимости от системного давления, плотности тока и числа ячеек в батарее; наращивание уровня локального газосодержания в элементах установки при увеличении электрической нагрузки; эффекты влияния конструктивных изменений на термогидравлику системы в целом.

Следует, однако, отметить, что в ряде случаев может регистрироваться и более ощутимое отличие результатов расчета от эксперимента. Тщательные сравнения между последними показывают, например, что при средней ошибке расчета циркуляционных скоростей ±15-20 %, для больших значений системных давлений завышение теорией результатов наблюдений может достигать 30-40 %. Причины ошибок, в основном, лежат в областях излишнего упрощения геометрических и топологических особенностей системы, а также в неизбежных погрешностях и ограничениях применяемых моделей. Для их устранения потребуются дальнейшие исследования, особенно в направлении улучшения последних. Несмотря на это, достигнутый уровень соответствия расчета и эксперимента в целом следует считать удовлетворительным для инженерного анализа эффективности технологических решений.

## 4. ПРИКЛАДНЫЕ ПРОВЕРКИ

После апробации модель была использована для параметрического моделирования показателей работы промышленных электролизеров в типичных условиях их эксплуатации. Анализ проводился по трехмерным распределениям основных и вспомогательных переменных по всему тракту системы типа представленных на рис. 3 контуров температуры в плоскости симметрии однобатарейной установки. Краткий обзор проведенных прикладных проверок модели представлен ниже.

Одним из важных приложений является оценка эффективности отделения водорода от электролита в газожидкостном сепараторе. Рассчитанные распределения газожидкостных долей по пространству последнего дают ясное представление о достижимом уровне сепарации: чем больше выходное значение объемной доли жидкости, тем ниже эффективность сепарации, и хуже конечное качество произведенного водорода.



Рис. 3. Типичный вид контуров температуры в плоскости симметрии однобатарейной установки

Еще одно важное приложение моделирования связано с расчетом интенсивности циркуляции электролита. Отношение циркуляционного расхода к массовому потоку генерируемого водорода принято считать ключевым практическим индикатором совершенства установок на процессном уровне. Расчеты показали, как плотность тока влияет на объемную долю водорода в подъемной ветви ячеечной батареи. Величина плотности тока изменялась от 2 до 6 кА/м<sup>2</sup> при различных условиях системного давления. Подобного рода данные позволяют установить для заданной плотности тока, при каком значении давления газосодержание в подъемнике не превышает значений, необходимых для обеспечения требуемой интенсивности циркуляции. Установлено, что повышенные давления в системе поддерживают приемлемую циркуляцию для высокопроизводительных режимов увеличенной плотности тока, при которой происходит запирание установки в системах невысокого, близкого к атмосферному, давлению. Результаты моделирования четко демонстрируют известный эффект влияния плотности тока на отношение расхода генерируемого газа к циркуляционному расходу электролита. Эта и другие, установленные в экспериментах тенденции и количественные эффекты, такие как влияния системного давления и плотности тока на интенсивность циркуляции, хорошо соответствуют численным прогнозам.

Модель предсказывает заметное, до 25 %, уменьшение газлифтного эффекта при увеличении диаметров пузырей. Это указывает на весомость процессов, связанных с поведением пузырей в системе. И, напротив, физически реальные вариации размеров капель, участвующие в инверсионной подмодели, не приводят к сопоставимому отклику в характеристиках общего процесса.

Анализ полей температуры, подобных показанным на рис. 3, позволяет отметить, что их значения для газа и жидкости большей частью близки друг к другу. Это не удивляет, так как последнее является следствием характерной для пузырьковых систем развитости поверхности взаимодействия между фазами. Наибольшее значение температуры наблю-
дается в районе выходов из электролизных ячеек, и она постепенно уменьшается, проходя через охлаждаемый трубный пучок к входу в опускную трубу. Имеется выраженная неравномерность температурного распределения по ячейкам газогенераторной батарейной сборки. Изучение распределений температуры в поперечных сечениях показывает, что как температурные, так и поля концентрационного состава электролита и влажности газа обладают явно выраженной неравномерностью в угловом направлении. Степень перемешивания в системе обычно далека от идеальной, поэтому трехмерные эффекты наблюдаются практически по всему ее тракту за исключением соединительных трубопроводов.

Рассмотренные примеры использования разработанной модели характеризуют ее как эффективный метод расчета процессов течения и тепломассопереноса в электролизных системах. С ее помоцью можно рассчитывать не только особенности течения газовой и жидкой фаз, но также выполнять поверочные и конструктивные вычисления для тепловых режимов встроенных устройств системного охлаждения. Модельные расчеты дают детальную информацию о каждой из присутствующих фаз и предоставляют для анализа полные трехмерные поля фазовых распределений полей скорости, температуры, давления, газосодержания и концентрационного состава.

#### 5. МНОГОБАТАРЕЙНЫЕ СИСТЕМЫ

Накопленный опыт показывает, что детальный расчет однобатарейных электролизных систем (см. рис. 1.) вполне доступен специалистам, работающим со стандартными комплектами программного обеспечения вычислительного моделирования на компьютерах широко распространенных конфигураций. Однако моделирование высокопроизводительных, многобатарейных систем (см. рис. 2) пока сталкивается с проблемой нехватки мощностей - вычислительные требования часто превышают технические возможности той электроники, которая находится в распоряжении инженеров-конструкторов. К счастью, численное представление сопротивлений трения, описанное выше, может быть легко выведено на уровень DRM, метода распределенных сопротивлений, недавно развитого и успешно использованного автором совместо с доктором Биллом [13] для моделирования батарей водородных топливных элемен-TOB

Основная идея метода DRM в приложении к электролизным системам состоит в том, чтобы рассматривать структуру батарей как номинально пористую среду, а учет присутствия структурных элементов, составляющих ее скелет, проводить через введение подходящих значений объемной пористости, поверхностной проницаемости и соответствующих факторов трения как дополнительных членов стока импульса в уравнении его сохранения. Влияние фазово-распределенных сопротивлений на баланс импульса в системе следует представлять на основе наиболее надежных знаний о потерях давления, необходимых для поддержания соответствующих скоростей течения фаз. При этом успех метода оказывается привязанным к конкретным величинам потерь, настройку которых лучше всего осуществлять по результатам детального метода, т.е. не использующего аппроксимации распределенности, который мы будем называть DNM, опирающихся на набор коэффициентов трения, дающих результаты наилучшего соответствия DRM и DNM друг другу.

Распределенные сопротивления переносу тепла и массы определяются аналогичным образом. Однако в расчетах по DRM вместо назначения компоненты скорости газа нормальной к поверхности электрода, закон Фарадея используется для получения массы газа, генерирующейся во всем объеме батареи, доступной для движения газожидкостной смеси.

Моделирования, проведенные для систем идентичных компоновок в аналогичных рабочих условиях, показали хорошее согласование результатов, полученных при помощи DRM и DNM. По величине циркуляционных расходов, распределений осредненных газосодержаний, скоростям в подъемных и опускных трубах отклонения составляют не более 10 %. Это удовлетворяет требованиям инженерных расчетов, которые к тому же удается осуществить за меньшее время по сравнению с проведением детального моделирования.

#### 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены теоретические основы, апробация и применение интегрированной вычислительной модели для расчета течения и тепломассообмена в газожидкостном потоке системы электролиза воды, состоящей из батарей генерации водорода, сепарационного устройства и соединительных трубопроводов. Результатом моделирования является детальная информация о каждой из двух фаз, участвующих в термогидравлических процессах, включающая пространственные поля их скоростей, температур, давлений, газосодержания и концентрационного состава рабочих потоков во всех элементах технологических установок.

На основе детальных расчетов предложен упрощенный метод распределенных сопротивлений. Продемонстрировано, что последний позволяет получать надежные расчеты многобатарейных сборок электролизных ячеек намного быстрее и экономичнее, чем аналогичные модели детального характера.

Проведенные к настоящему моменту сравнения расчетов с экспериментальными наблюдениями подтверждают достоверность вычислений. Технологические сценарии и прогнозы реакции электролизной системы на управляющие воздействия ясно показывают детальные эффекты влияния альтернативных условий эксплуатации и/или конструктивных изменений на термогидравлические характеристики элементов и показатели работы всей системы в целом.

Для расширения области применения разработанного метода в его структуру в случае необходимости могут быть включены и дополнительные модели, более детально описывающие, например, проходящие электрохимические процессы. Расчеты полей распределения электрических потенциалов в электролите и материале электродов не представляют большой трудности, и их включение в состав модели было бы естественным развитием проведенных работ.

Развитая для биполярных систем высокого давления настоящая модель может найти применение и для других устройств, и методов электролиза.

- 1. Light, water, hydrogen / G.Grimes, O.K.Varghese, S.Ranjan, Munich: Springer, 2008. 546 P.
- 2. **Kleinstreuer C.** Two-phase flow: theory and applications. Taylor and Francis Books Inc., 2003. 454 P.
- 3. **CFD** Modeling of gas-liquid flow and heat transfer in a high pressure water electrolyses system / V.Agranat, S.Zhubrin, A.Maria, J.Hinatsu, M. Stemp, M.Kawaji // Proceedings of ASME. 2006. FEDSM2006-98355.

- 4. Validation of zero-equation turbulence model for complex indoor airflow simulation / J.Srebric, Q.Chen, L.Gliksman // ASHRAE Transactions. 1999. V.105, P. 414-427.
- 5. **Bubbbles**, drops and particles / R.Clift, G.R. Grace, M.E.Weber. London: Academic Press, 1978. 358 P.
- Lehr F., Mewes D. A transport equation for the interfacial area density applied to bubble columns // Chemical Engineering Science. 2001. V.56. P. 1159-1166.
- Luo H., Svendsen H.F. Theoretical model for drop and bubble breakup in turbulent dispersions // AIChE J. 1996. V.36. P.1225-1233.
- Bevelopment of multi-fluid turbulence model and its engineering applications / D.B.Spalding, S.V.Zhubrin // Proceedings of VIII International PHOENICS Conference. London: CHAM Ltd. 2000.
- 9. Levy S. Two-Phase Flow in Complex Systems. New York: John Wiley & Sons, 1999. 687 P.
- Kelly J.E., Kazimi M.S. Interfacial Exchange Relations for two-fluid vapor-liquid flow: a simplified regime-map approach // J. of Nuclear Science and Engineering. 1982. V.81. P. 305-318.
- 11. Hjertager B.H., Solberg T. and Nymoen K. Computer modeling of gas explosion in offshore modules. // J.Loss Prev. Process Ind. 1992. V.5. N3. P.165-174.
- PHOENICS Documentation (Version 3.6) / J.Ludwig, M.R.Malin, H.Q.Qin etc.; Ed. D.B.Spalding. London: CHAM Ltd, 2005.
- Beale S.B., Zhubrin S.V. A Distributed Resistance Analogy for Solid Oxide Fuel Cells. // Numerical Heat Transfer. Part B: Fundamentals. 2005. V.47. N.6. P. 573-591.

В.М. Зайченко, В.Ф. Косов, И.Л. Майков, В.А. Синельщиков

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

## ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗА ТВЕРДОГО И ГАЗООБРАЗНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

#### АННОТАЦИЯ

Рассмотрены возможности использования процесса пиролиза для получения газообразных смесей, обогащенных водородом. Показано, что в результате пиролиза твердого углеводородного сырья и последующего крекинга пиролизных газов и паров путем их фильтрации через пористый углеродный материал можно получать синтез-газ с содержанием водорода на уровне 50 %. При этом выделяется практически весь водород, содержащийся в исходном сырье. При фильтрации газообразных предельных углеводородов через пористый углеродный материал можно получать газовые смеси с заданным объемным содержанием водорода. Представлены результаты экспериментальных исследований, в которых в качестве твердого углеводородного сырья использовались древесина, торф и отходы сельскохозяйственного производства, а в качестве газообразных углеводородов метан, пропан, бутан и их смеси.

#### 1. ПИРОЛИЗ ТВЕРДОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

При пиролизе твердого углеводородного сырья (древесина, торф, отходы сельскохозяйственного производства) происходит термическая деструкция структуры исходного материала, в результате чего образуются твердый угольный остаток, состоящий в основном из углерода, жидкая фракция, включающая в себя пирогенетическую воду и смолы, и газ, состоящий из окиси и двуокиси углерода, водорода и метана. Состав продуктов пиролиза и их количественные пропорции зависят от темпа нагрева, конечной температуры и времени нахождения в реакционной зоне. Результаты хроматографического анализа показывают, что в процессе медленного пиролиза выделение водорода в виде молекул H<sub>2</sub> начинается при температуре T<sub>1</sub> выше 500 °C (рис. 1). При этом количество водорода, выделившегося в молекулярном виде, составляет незначительную часть водорода, содержащегося в исходном материале. Так, при пиролизе торфяных пеллет количество выделившегося молекулярного водорода в соответствии с данными, представленными на рис. 1, равно 0.066 м<sup>3</sup>/кг, что составляет лишь 10 % водорода, содержащегося в исходном материале. Остальной водород выходит в составе жидкой фракции и частично (порядка 10 %) в составе метана.

Увеличения степени выхода молекулярного водорода можно достичь за счет высокотемпературной термической переработки жидкой фракции в газовую фазу. В данной работе для этой цели использовалась схема, аналогичная схеме, предложенной в [1] для переработки древесных опилок в газообразное топливо. Ее особенность состояла в том, что пары и газы, выделяющиеся в процессе пиролиза исходного сырья, не разделялись на конденсирующуюся и газообразную составляющие, т.е. не проходили стадию охлаждения, а направлялись в высокотемпературную зону, в которой они продувались через пористую углеродную среду (далее этот режим будем называть «пиролиз с крекингом»). В качестве последней использовался твердый угольный остаток, полученный путем пиролиза исходного материала.



Рис. 1. Состав пиролизных газов, выделяющихся в процессе нагрева торфяных пеллет (темп нагрева 10 °С/мин). Основную долю в смеси углеводородов  $C_n H_m$  составляет метан

В результате протекания гетерогенных реакций происходит разложение высокомолекулярных соединений, и основными продуктами на выходе из реактора являются молекулярный водород, окись и двуокись углерода, метан и его гомологи. Количественное содержание перечисленных компонентов в газовой смеси на выходе из реактора определяется температурой пористой углеродной среды Т<sub>2</sub> и временем т взаимодействия пиролизных газов и паров с углеродной поверхностью. В наших экспериментах минимальное характерное время взаимодействия, соответствующее максимальному газовыделению, составляло несколько секунд. С ростом температуры Т<sub>2</sub> количество жидкой фракции, собираемой в конденсаторе, установленном на выходе из реактора, уменьшалось что, естественно, приводило к увеличению объема получаемых газов и, как следствие, увеличению количества образующегося молекулярного водорода (рис. 2).



Рис. 2. Объем молекулярного водорода, выделяющегося в процессе нагрева торфяных пеллет, при различных значениях температуры  $T_2$ 

Из зависимостей, представленных на рис. 2, следует, что в режиме «пиролиз с крекингом» основной объем молекулярного водорода выделяется в интервале температур 250 - 500 °C, который при обычном пиролизе соответствует области образования пирогенетической воды и высокомолекулярных соединений, формирующих жидкую фракцию. При температуре  $T_2 = 1000 \,^{\circ}\text{C}$  жидкая фракция отсутствует, а количество водорода, выделившегося в виде Н<sub>2</sub>, практически совпадает с количеством водорода, содержащегося в исходном сырье. Таким образом, при фильтрации через угольный остаток газов и паров, образующихся в процессе термической деструкции торфа, происходит не только разложение высокомолекулярных органических соединений, которые при обычном пиролизе конденсируются в виде смол, но и взаимодействие пирогенетической воды с угольным остатком, приводящее к образованию водорода и окиси углерода.

Результаты хроматографических измерений состава газовой смеси на выходе из реактора в процессе термической переработки торфяных пеллет в режиме «пиролиз с крекингом» представлены на рис. 3.



Рис. 3. Состав газа, выделяющегося в процессе нагрева торфяных пеллет, при двух значениях температуры *T*<sub>2</sub>

Из представленных данных следует, что с ростом температуры  $T_2$  содержание двуокиси углерода и метана на выходе из реактора падает и при  $T_2$  =

= 1000 °C не превышает одного процента. Таким образом, увеличение температуры  $T_2$  приводит к интенсификации как процесса восстановления двуокиси углерода до CO, так и процесса гетерогенного пиролиза метана. Следует отметить, что при температуре  $T_2 = 1000$  °C в интервале значений температуры  $T_1 = 250 - 500$  °C (т.е. в области, где происходит основное газовыделение) состав газа на выходе из реактора практически не зависит от температуры, при которой находится перерабатываемое сырье. Указанное обстоятельство приводит к стабилизации состава генерируемого газа в ходе всего процесса термической переработки исходного сырья.

Эксперименты с другими видами твердого углеводородного сырья (древесина, древесные пеллеты, отходы сельскохозяйственного производства) показали качественное согласие в их поведении при термической переработке по рассмотренной схеме. Количественное различие было обусловлено различием химического состава исходного сырья.

#### 2. ГЕТЕРОГЕННЫЙ ПИРОЛИЗ МЕТАНА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

Газообразные углеводороды и, прежде всего, природный газ, достаточно широко используются в качестве исходного сырья для получения водорода. Традиционным методом получения водорода из природного газа является метод паровой каталитической конверсии с последующей конверсией оксида углерода и сепарацией водорода [2]. Основная стадия производства, а именно паровая каталитическая конверсия природного газа, проводится в трубчатых печах или в шахтных реакторах на никелевом катализаторе. В [3] рассмотрена принципиальная возможность получения водорода путем гетерогенного пиролиза природного газа в процессе его фильтрации через пористую углеродную среду. В результате гетерогенного термического разложения природного газа происходит образование водорода и твердого углерода, который осаждается на активной поверхности в виде пироуглерода. В качестве пористой углеродной среды в [3] предлагалось использовать древесный уголь, образующийся в результате карбонизации древесины при ее нагреве до температуры порядка 600 °С. Предложенная технология производства водорода из природного газа в отличие от существующих является безотходной и экономически оправданной, поскольку, во-первых, не приводит к образованию окиси углерода и, вовторых, наряду с водородом в качестве побочного товарного продукта получается пироуглерод. Последний может быть использован в металлургии как восстановитель при производстве высококачественных сталей.

С технологической точки зрения процесс получения водорода по предлагаемой методике можно разделить на две стадии: стадию подготовки пористого углеродного материала и стадию получения водорода путем гетерогенного пиролиза природного газа. При обосновании рассматриваемой технологии немаловажным обстоятельством является анализ возможности использования различных исходных материалов на обеих стадиях процесса. В этой связи в данной работе в качестве материала для получения пористой углеродной среды, помимо древесины, были использованы древесные и торфяные пеллеты, а в качестве газообразных углеводородов – метан, пропан, бутан и их смеси.

Основными факторами, определяющими эффективность технологии, являются текстурные характеристики пористой среды, температура, при которой проводится процесс гетерогенного пиролиза, и состав используемого газообразного углеводородного сырья. Сопоставление характеристик пористого углеродного материала, получаемого из различного исходного сырья в процессе карбонизации и последующей активации в парах воды при температуре 1000 °C, представлено на рис. 4.



Рис. 4. Удельный объем открытых пор V образцов из различного материала в зависимости от степени обгара  $\gamma$ 

Процесс активации сопровождается уменьшением массы исходного образца, которое выражается через степень обгара  $\gamma = (1 - \beta_A)$ , где  $\beta_A$  равно отношению массы активированного образца к массе образца до активации. Степень обгара существенным образом влияет на текстурные характеристики получаемого пористого углеродного материала. С увеличением значения параметра  $\gamma$  увеличивается размер микропор (характерный размер  $\leq 2$  нм) и их объем, максимум которого обычно наблюдается при  $\gamma \sim 0.4 - 0.5$ . Максимум объема мезопор (характерный размер от 2 до 50 нм) обычно соответствует величинам  $\gamma > 0.5 - 0.7$ .

Как видно из рис. 4, наибольший абсолютный удельный объем открытых пор V как до активации, так и после ее проведения имеют образцы активированного угля, полученного из древесины, наименьший – из торфяных пеллет. В то же время максимальное относительное увеличение удельного объема открытых пор в процессе активации соответствует образцам из древесных пеллет.

Различие в характеристиках пористой среды естественно отражается на скорости осаждения пироуглерода (рис. 5) и содержании водорода в смеси на выходе из реактора. На рис. 5 приведены зависимости изменения относительной массы образцов из различного материала со степенью обгара  $\gamma = 0.5$  в процессе гетерогенного пиролиза метана при температуре в реакционном объеме, равной T = = 1000 °C.



Рис. 5. Изменение относительной массы образцов из различного материала с  $\gamma = 0.5$  в процессе гетерогенного пиролиза метана (точки – эксперимент, кривые – расчет)

На начальном этапе темп набора массы образцами из древесины примерно в два раза превышает темп набора массы образцами из торфяных пеллет. С течением времени темп набора массы для образцов из различного материала уменьшается в результате уменьшения активной поверхности и после 60 мин падает более чем на порядок величины, приближаясь к темпу набора массы образцами из аналогичного материала, не прошедшими стадию активацию, т.е. с = 0. Изменение структуры образцов в процессе гетерогенного пиролиза метана подтверждается результатами измерений их пористости [4].

Скорость осаждения пироуглерода связана с содержанием водорода в газовой смеси на выходе из реактора. Кривые на рис. 5, рассчитанные по результатам хроматографических измерений содержания водорода, достаточно хорошо описывают экспериментальные данные по изменению массы образцов в результате осаждения пироуглерода. С течением времени содержание водорода на выходе из реактора уменьшается и выходит на постоянное значение, соответствующее практически неизменной скорости осаждения пироуглерода.

Вариацию содержания водорода в смеси на выходе из реактора можно осуществлять за счет изменения характерного времени  $\tau$  взаимодействия газообразного углеводорода с пористой углеродной средой. Величина  $\tau$  легко меняется путем изменения объемного расхода газа через реактор. На рис. 6 представлены данные по объемному содержанию водорода на выходе из реактора с активированным угольным остатком, полученным путем карбонизации древесных пеллет, при двух значениях характерного времени взаимодействия, отличающихся на порядок величины.



Рис. 6. Изменение содержания водорода на выходе из реактора в процессе гетерогенного пиролиза метана при различных временах взаимодействия ( $\tau = 1.5$  с)

Из представленных данных видно, что путем выбора соответствующего значения указанного параметра можно, во-первых, варьировать состав газовой смеси на выходе из реактора, во-вторых, в течение длительного времени поддерживать его на постоянном уровне и, в-третьих, добиваться практически полного разложения газа, продуваемого через реактор.

Для расчета количества водорода, образующегося в результате гетерогенного пиролиза газообразных углеводородов, необходимо знание соответствующих констант скоростей реакций. Набор данных по этому вопросу, имеющийся в литературе, весьма ограничен как по номенклатуре газов, так и по температурному интервалу, в котором они получены [5]. В данной работе представлены результаты измерения скорости образования пироуглерода в потоке метана, пропана и бутана при атмосферном давлении в интервале температур 850 – 1050 °С, а также в потоке бинарных смесей метан-пропан, метан-бутан при температуре 1000 °С. Пористой углеродной средой служил древесный уголь с  $\gamma = 0$ .

В качестве примера такого рода измерений на рис. 7 представлены зависимости приращения относительной массы образцов в процессе гетерогенного пиролиза бутана. На основе полученных экспериментальных данных был проведен расчет констант скорости брутто-реакций, характеризующих процесс гетерогенного пиролиза пропана и бутана. Константа скорости представлялась в Аррениусовском виде:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right) , \frac{\Gamma}{\mathrm{cm}^2 \mathrm{c} \cdot \mathrm{aTM}}.$$
 (1)

Расчет проводился по методике [6], основанной на использовании модели хаотично расположенных пор для описания структуры пористого материала и известной из литературы константы скорости гетерогенного пиролиза метана [5]. Отметим, что методика, предложенная в [6], позволяет учитывать изменение структуры пористого материала в процессе осаждения пироуглерода. Результаты расчета приведены в табл. 1.



Рис. 7. Изменение относительной массы образцов с  $\gamma = 0$  в процессе гетерогенного пиролиза бутана при различных температурах (точки – эксперимент, кривые – расчет).

Таблица 1. Предэкспоненциальный множитель и энергия активации в уравнении Аррениуса для константы скорости осаждения пироуглерода

Газ	A, г/(см <sup>2</sup> с·атм)	<i>Ea</i> , K
Метан [5]	184	32716
Пропан	3.652	24505
Бутан	6.87 10 <sup>-4</sup>	13740

Наличие в метане даже небольших примесей более тяжелых предельных углеводородов приводит к существенному изменению скорости осаждения пироуглерода.

На рис. 8 представлены экспериментальные данные по изменению массы образцов в процессе гетерогенного пиролиза смесей метан-бутан с различным соотношением компонент (α – объемная доля бутана в смеси метан-бутан).

Из представленных данных видно, что уже при  $\alpha = 0.1$  скорость осаждения пироуглерода увеличивается более чем в два раза по сравнению с чистым метаном. При этом в бинарных смесях скорость образования пироуглерода не является аддитивной величиной по отношению к скоростям образования пироуглерода в индивидуальных углеводородных газах. Этот эффект наиболее ярко выражен при небольших долях тяжелого углеводорода в более легком.

Для описания процесса осаждения пироуглерода в смесях предельных углеводородов была использована методика из [6], а в качестве кинетической схемы образования пироуглерода использовалась двухстадийная модель, предложенная в [5].

Согласно этой модели, скорость роста пленки пироуглерода V характеризуется скоростью образования зародышей кристаллитов U и скоростью их роста W и может быть представлена в виде

$$V = 2d\sqrt{UW} , \qquad (2)$$

где *d* – толщина монослоя пироуглерода. Далее предполагалось, что в смеси, состоящей из двух



Рис. 8. Изменение относительной массы образцов с  $\gamma = 0$  в процессе гетерогенного пиролиза смесей метанбутан с различным значением  $\forall$  при T = 1000 °C (точки – эксперимент, кривые – расчет по двухстадийной модели)

углеводородов, аддитивными являются именно скорости образования зародышей и скорости их роста. В этом случае скорость образования пироуглерода в смеси двух углеводородов, обозначенных индексами «1» и «2», можно представить в виде

$$V_{UW} = 2d\sqrt{((1-\alpha)U_1 + \alpha U_2)((1-\alpha)W_1 + \alpha W_2)} =$$
  
=  $V_1\sqrt{(1-\alpha+\alpha m)(1-\alpha+\alpha n)},$  (3)

где  $m = \frac{U_2}{U_1}$ ;  $n = \frac{W_2}{W_1}$ ;  $\alpha$  – объемная доля углеводо-

рода «2» в смеси.

Полученные данные дают возможность проводить расчеты скорости образования пироуглерода при любых значениях объемной доли тяжелого углеводорода (пропана или бутана) в метане. Пример такого расчета приведен на рис. 9, на котором представлена зависимость величины  $\beta$ , равной отношению скорости осаждения пироуглерода в смесях метан-пропан и метан-бутан, рассчитанной по двухстадийной модели, к аналогичной скорости в тех же смесях, рассчитанной по аддитивной модели, от объемной доли  $\alpha$  тяжелого углеводорода в смеси:

$$\beta = \frac{V_{UW}}{V_{add}} = \frac{\sqrt{(1 - \alpha + \alpha m)(1 - \alpha + \alpha n)}}{\left(1 - \alpha + \alpha \frac{V_2}{V_1}\right)}.$$
 (4)

#### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование процесса пиролиза как твердого, так и газообразного углеводородного сырья дает возможность получать газовые смеси с высоким содержанием водорода. В результате пиролиза твердого углеводородного сырья и последующей фильтрации образующихся продуктов через слой угольного остатка при температуре 1000 °С можно из одного килограмма исходного сырья получить



Рис. 9. Зависимость величины  $\beta$  от объемной доли  $\alpha$  тяжелого углеводорода в смеси с метаном

порядка 1.4 м<sup>3</sup> газа, состоящего в основном из водорода и оксида углерода и имеющего теплотворную способность на уровне 11.7 МДж/м<sup>3</sup>.

В результате гетерогенного пиролиза газообразных углеводородов при их фильтрации через пористую углеродную среду, в качестве которой предлагается использовать угольный остаток, образующийся в процессе термической переработки твердого углеводородного сырья, можно получать газовые смеси с объемным содержанием водорода на уровне 98 %. Содержание водорода в газовой смеси достаточно легко варьируется за счет изменения температуры в реакционной зоне и объемного расхода исходного газообразного углеводорода.

- Snehalatha K Chembukulam, Arunkumar S. Dandge, Narasimhan L. Kovilur, Rao K. Seshagiri, and R. Vaidyeswaran. Smokeless Fuel for Carbonized Sawdust // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1981. V. 20. P. 714-719.
- Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Высокоэффективное производство водорода паровой каталитической конверсией природного газа // Труды Международного симпозиума по водородной энергетике. М.: Изд-во МЭИ, 2005. С. 127–130.
- Зайченко В.М. Комплексная переработка природного газа с получением водорода для энергетики и углеродных материалов широкого промышленного применения // Труды Международного симпозиума по водородной энергетике. М.: Изд-во МЭИ, 2005. С. 95–98.
- Экспериментальное обоснование технологии комплексной переработки древесных отходов и природного газа / В.М. Зайченко, В.Ф. Косов, В.В. Косов и др. // Теплоэнергетика. 2008. № 7. С. 47–52.
- Теснер П.А. Кинетика образования пироуглерода. ВИНИТИ. Серия «Кинетика и катализ». 1987. Т. 16. С. 1–64.
- 6. Определение константы скорости образования пироуглерода в потоке бутана / Л.Б. Директор, В.М. Зайченко, В.Ф. Косов и др. // Известия Академии наук. Энергетика. 2009. № 3. С. 96–104.

А.Д. Ключников, С.Н. Петин

Московский энергетический институт (технический университет), Россия

## РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНОЙ МОДЕЛИ ЭНЕРГО-И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА НА БАЗЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА И КОМБИНИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

#### АННОТАЦИЯ

В работе на основе методологии интенсивного энергосбережения производится сравнительный анализ энергетической и экологической эффективности производства водорода. Разрабатывается технологические и структурные схемы возможных способов производства водорода на базе термического разложения природного газа. Предлагается теплотехнологическая модель крупномасштабного производства водорода на основе использования природного газа и комбинирования технологических процессов в черной металлургии, отличающаяся низким расчетным уровнем энергоемкости и высоким уровнем экологической чистоты.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с нарастанием проблем в области экологии и изменения климата внимание концентрируется на поисках более экологически чистых источников энергии, одним из которых является водород. Одной из наиболее актуальных проблем производства водорода является его высокая энергоемкость, что в значительной степени нейтрализует экологические и энергетические преимущества водорода. Существующий широкий комплекс исследовательских работ, ориентированный на проблему производства водорода, включает в себя совершенствование действующего оборудования и создание ядерно-технологических водородных комплексов. Вместе с тем имеются значительные резервы энергосбережения и повышения экологической эффективности при производстве водорода на базе термического разложения природного газа при комбинировании с теплотехнологическими системами предприятий черной металлургии.

#### 2. АНАЛИЗ ДЕЙСТВУЮЩИХ КРУПНОМАСШТАБНЫХ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

Анализ энергетической и экологической эффективности производства водорода производится в условиях действующих систем и в условиях термодинамически идеальных моделей (ТДИМ) методами электролиза и пароводяной конверсии природного газа (ПВК) в границах действующих замкнутых теплотехнологических комплексов (ЗТТК). В качестве сравнительных показателей используются критерии энергетической эффективности, разработанные в рамках концепции интенсивного энергосбережения [1]. Результаты проведенного анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1				
Показатель	Обозначение	Размерность	Электролиз	ПВК
Энергоемкость действующего производства	$\mathcal{H}_{H_2}$	$\frac{\mathrm{K}\Gamma \mathrm{y.t}}{\mathrm{m}^{3}(\mathrm{H}_{2})}$	1,85÷3,04	0,39÷0,42
Совокупный выход $\mathrm{CO}_2$ в действующем производстве	$V^{H_2}_{CO_2}$	<u>м<sup>3</sup>(CO<sub>2</sub>)</u> кг у.т(H <sub>2</sub> )	4,12÷6,77	1,67÷1,85
КПИ энергии действующего производства	$K_{H_2}^T$	-	0,12÷0,19	0,21÷0,23
Энергоемкость ТДИМ	$\mathcal{F}^0_{H_2}$	<u>кг у.т</u> м <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> )	1,02÷1,15	0,131÷0,136
Потенциал резерва интенсивного энергосбережения действующего производства	$\Pi_{H_2}$	$\frac{\mathrm{K}\Gamma \mathrm{y.T}}{\mathrm{m}^{3}(\mathrm{H}_{2})}$	0,83 ÷2,02	0,259÷0,289
Совокупный выход СО <sub>2</sub> в ТДИМ	$V_{CO_2}^{H_2} = 0$	<u>м<sup>3</sup>(CO<sub>2</sub>)</u> кг у.т(H <sub>2</sub> )	2,26÷2,56	1,00÷1,12
КПИ энергии ТДИМ	$\overline{K}^{0}_{H_{2}}$	_	0,32÷0,36	0,66÷0,69

На основании полученных расчетных данных видно, что производство водорода методом электролиза и ПВК обладают значительными принципиальными возможностями энергосбережения и сокращения CO<sub>2</sub>, но даже при полном использовании этого принципиально возможного потенциала экологически чистое производство водорода невозможно без изменения структуры действующего энергетического комплекса.

#### 3. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА НА БАЗЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Одним из перспективных способов получения водорода из природного газа является его термическое разложение [2, 3] при технологическом использовании углеродной части. Основным недостатком данного способа производства водорода является несовершенство действующего оборудования для термического разложения природного газа.

Низкие показатели энергетической эффективности действующих реакторов для термического разложения (получения продукта CBC - сажеводородной смеси) связаны с большими затратами энергоемкой электрической энергии в плазмотронах и значительными потерями, характерными для регенераторов с насадкой. Характеристики энергетиче-

#### Таблица 2

ской эффективности действующих способов термического разложения природного газа представлены в табл. 2.

Повышение энергетической эффективности производства водорода на базе термического разложения природного газа в первую очередь может быть основано на технологическом использовании выделяемого углерода и на создании более перспективных с энергетической точки зрения способов получения продуктов термического разложения природного газа (CBC). В соответствии с этим предлагает

Показатель	Обозначение	Размерность	Плазмотрон	Регенератор с насадкой
Приведенный удельный расход первичного топлива в производстве СВС	$b_{\scriptscriptstyle CBC}^{\scriptscriptstyle \Pi.\Pi P}$	<u>кг у.т</u> м <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> )	1,27	0,60
КПИ производства СВС	K <sub>CBC</sub>	-	0,12	0,24
Приведенный удельный расход первичного топлива в производстве СВС в условиях ТДИМ плазмотрона и регенерато- ра с насадкой	$b^{\scriptscriptstyle 0\Pi.\Pi P}_{\scriptscriptstyle CBC}$	<u>кг у.т</u> м <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> )	0,64	0,36
КПИ производства СВС в условиях ТДИМ плазмотрона и регенератора с насадкой	$K^{0}_{CBC}$	_	0,23	0,42

ся способ термического разложения природного газа в жидкометаллическом теплоносителе, идея которого разрабатывалась ВНИИПромгазом [4]. Предлагаемый способ [5] реализуется по схеме, изображенной на рис. 1. Схема состоит из подогревателя углеводородного сырья *I*, реакционной камеры пиролиза углеводородного сырья 2, камеры нагрева промежуточного жидкометаллического теплоносителя 3, камеры ЭХА отходящих газов (ОГ) 4, подогревателя топлива и окислителя 5. В качестве рабочих сред на схеме показаны: углеводородное сырье 6, жидкий теплоноситель 7, продукты пиролиза (СВС) 8, продукты сгорания 9, газовое топливо 10, окислитель 11, отходящие газы 12, природный газ для энергохимической аккумуляции 13, вторичное топливо 14.

Для разработанной схемы проведены расчеты материальных и тепловых балансов в зависимости от степени обогащения окислителя кислородом  $K_{O2}$  и коэффициента расхода окислителя  $\alpha$  при сжигании топлива в нагревательной камере с целью получения качественного вторичного топлива (BT). На базе полученных данных рассчитаны значения энергоемкости технологии производства водорода и совокупного выхода  $CO_2$  для ТДИМ.

Энергоемкость производства водорода в зависимости от  $K_{O2}$  и а составляет 0,014÷ 0,084 кг у.т/м<sup>3</sup>(H<sub>2</sub>), а совокупный выход CO<sub>2</sub> в атмосферу – 0,031÷0,187 м<sup>3</sup> (CO<sub>2</sub>)/кг у.т (H<sub>2</sub>). Эти данные были получены при полном использовании физической теплоты продуктов термического разложения природного газа и технологическом использовании углерода.

С целью получения вторичного топлива, которое по пирометрическим характеристикам не уступает природному газу, в нагревательной камере необходимо использовать окислитель с  $K_{O2} > 0,6$  при  $\alpha < 0,6$ . При этом значение энергоемкости будет составлять



Рис. 1. Способ термического разложения природного газа в жидкометаллическом теплоносителе

0,071÷0,084 кг у.т/м<sup>3</sup>(H<sub>2</sub>), а совокупный выход CO2 – 0,158÷0,187 м<sup>3</sup> (CO<sub>2</sub>)/кг у.т(H<sub>2</sub>).

Расчеты энергетических и экологических параметров предлагаемой схемы производства водорода при работе в практических условиях показали, что энергоемкость технологии производства водорода достигает 0,138 кг у.т/м<sup>3</sup>(H<sub>2</sub>), что в 2,8 раза меньше лучших действующих способов получения водорода, а совокупный выход CO<sub>2</sub> равен 0,307 м<sup>3</sup> (CO<sub>2</sub>)/кг у.т(H<sub>2</sub>), что в 2,7 раза меньше эквивалентного количества по теплоте сгорания природного газа и в 5,5 меньше лучших действующих способов получения водорода.

#### 4. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА И КОМБИНИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Для энергетически эффективного производства водорода на металлургическом предприятии с полным циклом предлагается схема, представленная на рис. 2. Создание комбинированной схемы базируется на выделении водорода из СВС при использовании углерода в качестве карбюризатора в кислородноконвертерном производстве стали, увеличивая при этом долю лома в металлошихте до 50-70 %. Это позволит сократить долю использования энергоемкого доменного чугуна. Безотходность комбинированной схемы основана на переработке металлургических шлаков в квалифицированную продукцию – цементный клинкер (ЦК) и переработке конвертерных газов на протяжении всей плавки в ВТ на базе ЭХА по схеме.



Рис. 2. Технологическая схема комбинированного производства водорода, стали, цементного клинкера и вторичного топлива на предприятии черной металлургии

Производство водорода в условиях комбинирования технологических процессов предприятия черной металлургии характеризуется значительными энергосберегающими и экологическими эффектами при термическом разложении природного газа как на базе предложенной схемы производства CBC, так и на базе действующих плазмотронов.

Дополнительное производство водорода в предлагаемом комбинированном производстве может осуществляться на базе переработки получаемых вторичных топлив, на основе известных действующих технологий, основанных на пароводяной конверсии оксида углерода и выделении чистого водорода из газовых сред.

С учетом переработки ВТ производство водорода на тонну стали составит 220 м<sup>3</sup>(H<sub>2</sub>)/т ст. вместо 48 м<sup>3</sup>/т ст. (водород при 50 % доли лома), что открывает возможности для крупномасштабного энергосберегающего и экологически чистого производства водорода на базе природного газа в условиях предприятия черной металлургии. В предлагаемой модели производство водорода характеризуется не затратами энергии, а крупномасштабным суммарным энергосберегающим эффектом, который в условиях практической модели достигает 5,98 кг у.т/м<sup>3</sup>(H<sub>2</sub>), что более чем в 15 раз выше энергоемкости лучших действующих способов производства водорода, а выделение CO<sub>2</sub> в атмосферу при производстве водорода может быть снижено почти на 11 м<sup>3</sup>(CO<sub>2</sub>)/кг у.т(H<sub>2</sub>), что соответствует снижению выхода CO<sub>2</sub> в атмосферу по сравнению с природным газом (эквивалентного по теплоте) более, чем в 13 раз.

Существенно повышается энергетическая и экологическая эффективность черной металлургии при комбинировании производства стали, водорода, цементного клинкера как в условиях получения СВС на базе жидкометаллических промежуточных теплоносителей, так и на базе плазмотронов. Расчетный суммарный энергосберегающий эффект комбинированного производства в первом случае составил 27÷46 % (соответственно при 50 % и 70 % лома) при сокращении совокупного диоксида углерода 28,5÷46,8 %, а во втором соответственно 18,8÷36,8 % и 22,5÷32 %.

#### выводы

На базе концепции интенсивного энергосбережения, выступающей в качестве новой методологической базы решения фундаментальных задач энергетики теплотехнологии, проведен анализ энергетической и экологической эффективности действующих и перспективных систем производств водорода в границах замкнутых теплотехнологических комплексов. Разработана модель энергосберегающего и экологически эффективного крупномасштабного производства водорода на базе комбинирования технологических процессов и комплексного использования природного газа в черной металлургии. В предлагаемой модели производство водорода характеризуется не затратами энергии, а крупномасштабным суммарным энергосберегающим эффектом.

- Ключников А.Д., Попов С.К. Диагноз энергетической эффективности и прогноз резерва интенсивного энергосбережения теплотехнологической системы. М.: Изд. МЭИ, 1999. 70 с.
- Зайченко В.М., Шпильрайн Э.Э., Штеренберг В.Я. Водородная энергетика: современное состояние и направление дальнейшего развития // Теплоэнергетика. 2003. №5. С. 61-67.
- 3. Зайченко В.М., Шпильрайн Э.Э., Штеренберг В.Я. Комплексная переработка природного газа с получением водорода для энергетики и углеродных материалов широкого промышленного применения // Теплоэнергетика. 2006. №3. С. 51–57.
- 4. Лавров Н.В., Евланов С.Ф. Получение восстановительного газа с высоким содержанием водорода пиролизом природного метана в расплавах // Цветные металлы. 1972. №3. С.12–14.
- Ключников А.Н., Петин С.Н. Способ пиролиза углеводородного сырья // Патент РФ МПК7 С10G9/34. Бюл. №11. 20.04.2009.

## Н.В. Кулешов, В.Н. Кулешов, Е.Я. Удрис, А.Н. Бахин

Московский энергетический институт (технический университет), Москва

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ВОДЫ

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В рамках концепции водородной энергетики и технологии в России и за рубежом образовался мощный рынок потребления электролитического водорода, традиционно включающий предприятия энергетики, стекольной, химической, пищевой промышленности и металлургии. В течение последних 20-30 лет в нашей стране не проводились разработки по созданию новой элементной базы для щелочных электролизеров воды, что стало причиной серьезного отставания отечественных крупномасштабных установок от западных образцов [1,2]. Для создания современного щелочного электролизера необходимо решить ряд научно-технических задач, связанных с разработкой новых диафрагм и электродов-катализаторов.

#### 2. ПОЛИМЕРНЫЕ ДИАФРАГМЫ

На кафедре химии и электрохимической энергетики МЭИ (ТУ) разработан и запатентован способ изготовления диафрагм для щелочного электролиза, не содержащих асбест [3]. Основой является щелочестойкий полимер полисульфон. Для придания диафрагмам гидрофильных свойств, в их состав вводили диоксид титана или полисурьмяную кислоту, а необходимую пористость создавали добавлением порообразующего агента поливинилпирролидон.

#### 2.1. Синтез полисурьмяной кислоты

Гидрофильный наполнитель - ультрадисперсную аморфную полисурьмяную кислоту — синтезировали гидролизом прекурсора. Для этого пентахлорид сурьмы добавляли к большому количеству разбавленного раствора аммиака. Полученный золь полисурьмяной кислоты отмывали, отделяли центрифугированием, сушили на воздухе и измельчали в планетарной мельнице. Согласно данным атомноэмиссионной спектроскопии (рис. 1) образец представляет собой чистую полисурьмяную кислоту, содержащую следовые количества прекурсора.

О высокой дисперсности и практически полном отсутствии кристаллической фазы можно судить по уширению рефлексов на рентгеновской дифрактограмме (рис. 2) и отсутствию колебаний, относимых к кристаллической решетке в дальней ИКобласти (рис. 3).

#### 2.2. Синтез полимерных диафрагм

Диафрагмы синтезировали методом фазовой инверсии (рис. 3а), позволяющим варьировать условия синтеза и свойства диафрагм в широких пределах [3]. Раствор полисульфона в диметилацетамиде (ДМАА), содержащий гидрофильный наполнитель и порообразователь, наносили на полимерную сетчатую подложку и погружали в ванну, заполненную



Рис. 1. Атомно-эмиссионный спектр полисурьмяной кислоты



Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца полисурьмяной кислоты



Рис. 3. ИК-Фурье спектр образца полисурьмяной кислоты



Рис. За. Фазовая инверсия в процессе синтеза диафрагм для щелочного электролиза

водой. На поверхности раздела «раствор полимера/вода» происходила быстрая коагуляция полисульфона, т.е. образование поверхностной пленки коагулировавшего полимера, при этом внутренняя ее часть еще представляла собой раствор полисульфона в диметилацетамиде. Через поверхностный слой происходила диффузия воды внутрь диафрагмы. В тех местах, где имелись упорядоченные структуры макромолекул, возникали контуры будущей губчатой основы.

Процесс фазовой инверсии замедляли снижением температуры до 4-15 °С и вводили в состав осадителя 25-30 % диметилацетамида. Состав диафрагм варьировали в следующих пределах: полисульфон — 25-35 %, гидрофильный наполнитель — 65-75 %, порообразователь – 15 % массы полисульфона.

## 2.3. Пористость и удельная электропроводность полимерных диафрагм

Исследования пористости диафрагм проводили методом контактно-эталонной порометрии [4]. Кривые интегрального распределения пор асбестовых и полимерных диафрагм приведены на рис. 4. Асбестовая диафрагма (рис. 4,*a*) обладает широкой областью распределения пор по радиусам, на кривой хорошо видны три основные области: 16-79 нм, 158 нм-1 мкм и 12-63 мкм. При работе подобной диафрагмы электролиту доступны как мелкие (наноразмерные), так и крупные поры, что, повидимому, обусловливает ее высокую электропроводность (табл. 1). Была синтезирована диафрагма, не содержащая гидрофильный наполнитель и порообразующий агент (рис. 4,*б*).



Рис. 4. Кривые интегрального распределения пор диафрагм по радиусам: а - асбестовая диафрагма; б - полисульфон 100 % без гидрофильного наполнителя и порообразователя; в - полисульфон 33 %, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O 67 %, без порообразователя; г - полисульфон 30 %, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O 70 %, порообразователь поливинилпирролидон 15 % массы полисульфона

В процессе коагуляции полимера образуется структура, обладающая очень низкой гидрофильной составляющей пористости, соответственно, только незначительное количество пор оказывается доступным для электролита, что обусловливает низкую электропроводность диафрагмы (табл. 1).

Введение гидрофильного наполнителя приводит к качественному изменению формы интегральной кривой (рис. 4, в и г). Отмечено появление множества перегибов как в области малых, так и области больших радиусов пор. Это может быть связано с влиянием наполнителя на характер движения фронта диффузии и появлением дополнительных полостей за счет внедрения частиц в полимерную матрицу. Распределение пор асбестовой и полисульфоновой диафрагмы с гидрофильным наполнителем имеют схожие черты в области малых радиусов пор (16 нм-160 нм). Максимальные радиусы пор полимерной диафрагмы ниже (1,6 мкм-6,4 мкм), чем асбестовой (12 мкм-63 мкм).

Анализ кривой распределения пор полимерной диафрагмы с полисурьмяной кислотой и порообразователем (рис. 4,*г*) позволяет сделать следующий вывод: при добавлении порообразующего агента происходит ожидаемое увеличение количества пор среднего радиуса, распределение принимает вид восходящей кривой во всем диапазоне от малых (16 нм) до больших (6,3 мкм) радиусов. Одновременно происходит увеличение общей пористости до 0.475-0.480. Отсутствие сквозных пор радиусом более 10 мкм, по-видимому, является причиной большей устойчивости полимерных диафрагм к перепадам давлений.

Результаты исследований удельной электропроводности диафрагм позволяют сделать следующие выводы: полимерная диафрагма, синтезированная без гидрофильного наполнителя, обладает крайне низким значением удельной электропроводности. Диафрагма без порообразователя также уступает диафрагменному асбесту. Добавление порообразователя, правильный выбор состава и условий фазовой инверсии позволяет синтезировать полимерные диафрагмы с оптимальной пористостью и газоплотностью, превосходящие диафрагменный асбест по удельной электропроводности.

Таблица 1. Удельная электропроводность диафрагм в 6M растворе КОН, при температуре 80 °C

Диафрагма	Удельная электро- проводность σ·10, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
Асбест	2,70
Полисульфон+Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O+ПВП	2,92
Полисульфон+ Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O	2,20
Полисульфон	0,83

#### 3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Предложен способ формирования композиционного покрытия электродов путем совместного осаждения электролитического никеля и мелкодисперсного никелевого порошка на поверхность подложки из стандартной ванны Уоттса: сульфат никеля (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) - 350 г/л; хлорид никеля (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) - 60 г/л; борная кислота (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 20 – 30 г/л [5]. Разработаны также композиции добавок, модифицирующих состав никелевого электролита, обеспечивающей надежную адгезию никелевого порошка с поверхностью подложки. Композиционное покрытие открывает широкие возможности для дальнейшего модифицирования соответствующими катализаторами катодных и анодных процессов.

Катализатор анодных процессов - никелькобальтовую шпинель наносили термическим разложением спиртовой смеси нитратов никеля и кобальта (1:2). Стоит отметить, что композиционное покрытие выполняет роль носителя катализатора, значительно упрощая процесс формирования фазы шпинели. Из сопоставления поляризационных кривых, приведенных на рис. 5,a, следует, что композиционное покрытие обладает собственной каталитической активностью в анодной области, позволяя, при плотности тока 250 мА/см<sup>2</sup>, снизить перенапряжение выделения кислорода на 280 мВ (кривая 2), по сравнению с гладким никелем (кривая 1), а дополнительное модифицирование шпинелью снижает перенапряжение еще на 60 мВ (кривая 3).

Композиционное никелевое покрытие также обладает собственной каталитической активностью в катодной области (рис. 5, $\delta$ ), позволяя снизить перенапряжение выделения водорода на 180 мВ (кривая 2) по сравнению с гладким никелем (кривая 1).



Рис. 5. Поляризационные кривые разработанных катализаторов, 80 С, 6М КОН: а - катализаторы анодного выделения кислорода: 1 – электрод, покрытый гладким никелем; 2 – электрод с пористым никелевым покрытием; 3 электрод с пористым никелевым покрытием, модифицированным NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; б - катализаторы катодного выделения водорода: 1 – электрод, покрытый гладким никелем; 2 – электрод с пористым никелевым покрытием; 3 – электрод с пористым никелевым покрытием; 3 – электрод с пористым никелевым покрытием, модифицированным NiP<sub>x</sub>; 4 – электрод с пористым никелевым покрытием, модифицированным Pt

Исследованы возможности дальнейшего модифицирования пористого никелевого покрытия катализаторами катодных процессов. В частности, установлено, что процесс химического восстановления соединений никель-фосфор протекает на активных центрах композиционного покрытия не при 94-96 °С (как на гладкой подложке), а уже при 30-40 °С, не требуя при этом строго контроля за условиями. Модифицирование соединениями NiP<sub>x</sub> позволяет снизить перенапряжение выделения водорода на 310 мВ (кривая 3), а следовыми количествами платины - еще на 80 мВ (кривая 4). На рис. 6 приведены электронно-микроскопические фотографии электродов с композиционным покрытием, модифицированным соединениями NiP<sub>x</sub> и следовыми количествами платины. Как видно из рисунка, модификация композиционного никелевого покрытия катализаторами сопровождается значительным развитием поверхности и образованием наноразмерных центров.



Рис. 6. Новые электроды для щелочных электролизеров: а - электроды с композиционным никелевым покрытием; б - электроды с композиционным никелевым покрытием, модифицированным  $NiP_x$ ; в - электроды с композиционным никелевым покрытием, модифицированным Pt

Образцы исследовали методом рентгенофазового анализа (рис. 7). Положение основных пиков свидетельствует о том, что формирующаяся фаза композиционного покрытия является рентгеноаморфной. Дифрактограммы никелирован-ного стального электрода, никелевой сетки, электрода с пористым никелевым покрытием и электрода с пористым никелевым покрытием, модифицированным NiP<sub>x</sub>, идентичны, содержащиеся в них четкие линии соответствуют кристаллической фазе металлического никеля (подложки).



Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы электродов: а никелированный стальной электрод (гладкий никель); б электрод с композиционным никелевым покрытием, модифицированным NiP<sub>x</sub>

Элементный состав образцов определяли методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии. Установлено (рис. 8,*a*), что содержание фосфора в материале электрода составляет 3,2 %. Получение спектров при возбуждении глубинных слоев каталитического покрытия позволяет судить об уменьшении содержания фосфора. При изучении состава электродов с композиционным покрытием, модифицированным платиной (рис. 8,6), установлено, что она присутствует в следовых количествах только на поверхности образца: ей соответствуют мелкие рефлексы, накладывающиеся на линии матричных элементов.



Рис. 8. Атомно-эмиссионные спектры электродов: а электрод с пористым никелевым покрытием и электрод с композиционным никелевым покрытием, модифицированным NiP<sub>x</sub>; б - электрод с композиционным никелевым покрытием, модифицированным Pt

#### 4. ИССЛЕДОВАНИЯ НОВОЙ ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ В СОСТАВЕ ЛАБОРАТОРНОЙ ЯЧЕЙ-КИ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

На завершающем этапе исследовали вольтамперные характеристики новых диафрагм и электродов в составе лабораторной ячейки щелочного электролизера.



Рис. 9. Вольт-амперные характеристики ячейки щелочного электролизера: 1 – асбестовая диафрагма, стальные никелированные электроды; 2 – асбестовая диафрагма, электроды с пористым никелевым покрытием, модифицированным NiP<sub>x</sub> (катод) и NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (анод); 3 – полисульфоновая диафрагма с полисурьмяной кислотой и порообразователем; стальные никелированные электроды; 4 – полисульфоновая диафрагма с диоксидом титана, электроды с пористым никелевым покрытием, модифицированным NiP<sub>x</sub> (катод) и NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (анод); 5 - полисульфоновая диафрагма с полисурьмяной кислотой и порообразователем, электроды с пористым никелевым покрытием, модифицированным  $NiP_x$  (катод) и  $NiCo_2O_4$ (анод); 6-полисульфоновая диафрагма с порообразователем, электроды с пористым никелевым покрытием, модифицированным Pt (катод) и NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (анод)

Как следует из рис. 9, применение новых композиционных электродов с каталитическими покрытиями позволяет снизить напряжение при плотностях тока i = 250-300 мA/см<sup>2</sup> на 340-350 мB (кривые 1-2 и 3-6). Замена асбестовой диафрагмы на новые полимерные диафрагмы позволяет снизить напряжение еще на 150-160 мB (кривые 2, 4 и 5). При более высоких плотностях тока в случае диафрагмы с диоксидом титана (кривая 4) вольтамперная характеристика имеет привычный вид восходящей прямой, но при замене гидрофильного наполнителя на полисурьмяную кислоту (кривые 5 и 6) зависимость напряжения от плотности тока изменяется и имеет вид кривой, выходящей на плато при плотности тока 450-500 мA/см<sup>2</sup>.

#### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданы и исследованы новые полимерные диафрагмы для щелочного электролиза с оптимальной пористостью, превосходящие диафрагменный асбест по удельной электропроводности и газоплотности.

Разработаны и исследованы новые композиционные электроды, позволяющие значительно снизить перенапряжение выделения водорода и кислорода.

Проведены испытания лабораторной ячейки щелочного электролизера. Показано, что на основе разработанной элементной базы может быть создан современный щелочной электролизер с энергопотреблением 4.1-4.3 кВт·ч/нм<sup>3</sup> H<sub>2</sub> при плотности тока 250 - 350 мА/ см<sup>2</sup>.

- Кулешов В.Н., Терентьев А.А., Аврущенко А.Е. Перспективы щелочного электролиза в России // 2-й Международный симпозиум по водородной энергетике 1-2 ноября. М.: Издательский дом МЭИ, 2007. С. 31-33.
- М. Трегер, Hydrogenics. Уровень технического развития в области щелочного электролиза // 2-й Международный симпозиум по водородной энергетике 1-2 ноября. М.: Издательский дом МЭИ, 2007.
- Кулешов Н.В., Терентьев А.А., Кулешов В.Н. Способ изготовления мембраны для электролититческого разложения воды. Патент Ru 2322460 от 20.04.2008.
- 4. Вольфкович Ю.М., Кулешов Н.В., Филиппов Э.Л. Влияние крупномасштабных процессов массопереноса в водородно-кислородном электролизере с ионообменной мембраной на распределение в нем жидкой фазы. М.: Электрохимия. 1980. № 10. С. 1512-1519.
- 5. **І. Разека**, Выделение водорода и его адсорбция на активных аморфных гладких Ni-P<sub>x</sub> электродах // Electrochimica Acta. 1995. Vol.40. № 11. Р. 1633-1640.

## H.B. Кулешов<sup>1</sup>, B.H. Фатеев<sup>2</sup>, A.A. Терентьев<sup>3</sup>

Московский энергетический институт (технический университет), Россия (1) РНЦ Курчатовский институт, Москва, Россия (2) ОАО Уралхиммаш, г. Екатеринбург, Россия (3)

## ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ КАК ОСНОВА ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

#### АННОТАЦИЯ

В работе сделан обзор современного состояния проблемы получения водорода электролизом воды. Рассмотрены основные типы электролизеров и их характеристики. Приведены результаты последних отечественных разработок в данной области.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические технологии – электролиз и топливные элементы являются ключевыми технологиями водородной энергетики на долгосрочную перспективу.

Электролиз воды был впервые осуществлен в 1800 г. английским ученым Вильямом Николсоном, а месяцем позже немецкий ученый Иоганн Риттер повторил эти опыты, причем Риттеру впервые удалось собрать выделяющиеся водород и кислород по отдельности. Но только через сто лет электролиз становится промышленным методом получения водорода.

В 1927 г. норвежская компания Norsk Hydro Electrolysers изготовила первый промышленный образец водно-щелочного электролизера для завода по производству аммиака. В Норвегии же были построены два крупнейших электролизных завода с 300 электролизерами, производящие более 60 000 нм<sup>3</sup>/ч водорода.

Водород, получаемый электролизом, в настоящее время используется в энергетике, в химической, металлургической, пищевой, стекольной и электронной промышленностях.

Электролиз воды на данном этапе становится ключевой технологией производства водорода для водородной энергетики, особенно с учетом перспективы создания атомно-водородных комплексов.

#### 2. ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ

На современном этапе основными типами электролизеров являются водно-щелочные, твердополимерные и высокотемпературные твердооксидные электролизеры, энергетические характеристики которых представлены на рис. 1 [1,2]. Следует подчеркнуть, что высокие значения КПД процесса электролиза снижают потери при трансформации переменного тока в постоянный, собственное потребление электроэнергии электролизной установкой, а общий КПД с учетом КПД выработки электроэнергии (до 50 %) оказывается не столь привлекателен (40-45 %). Именно это и обусловливает дальнейшие разработки в области электролизеров различных типов.

Водно-щелочные электролизеры являются основой электрохимического производства водорода, и производительность единичных установок достигает  $500 \text{ нм}^3/\text{ч}$ . Они работают при плотностях тока  $0,2 - 0,3 \text{ A/cm}^2$  и требуют энергозатрат для производства водорода от 4,1 до 4,5 кВт·ч/нм<sup>3</sup>, причем с ростом удельной производительности (плотности тока) быстро увеличиваются и удельные энергозатраты. Рост энергозатрат связан с экранированием поверхности электродов и увеличением омических потерь в электролите в верхней части электролизных ячеек за счет выделяющихся газовых пузырьков.

Водно-щелочные электролизеры производятся рядом компаний, например Norsk Hydro Electrolysers AS (Норвегия), Hydrogenics Corporation, в состав которой вошла известная канадская компания Stuart Energy Systems Corp., Teledyne. Разработки и исследования в области электролиза воды проводят и другие известные компании, например De Nora в Италии, чьей основной продукцией являются электролизеры для получения хлора. На современном этапе в этих электролизерах используются безасбестовые мембраны и электроды на основе никеля и его соединений.

Российское предприятие «Уралхиммаш» выпускает электролизеры СЭУ и ФВ, основные характеристики которых пока заметно уступают зарубежным аналогам (эненргозатраты более 4,5 кВт·ч при плотности тока до 0,25  $A/cm^2$  и массогабаритных характеристиках на 20-30 % выше). Так, масса электролизёра ФВ-250М составляет около 60 т, а размеры — 7,95×3,64×6,54 м<sup>3</sup>. Электроды всех аппаратов изготовлены из профилированной стали, покрытой слоем никеля, диафрагмы асбестовые. Более низкое качество отечественной продукции привело к началу завоевания российского рынка зарубежными компаниями.

Исследования в области водно-щелочных электролизеров в России (МЭИ,) позволили создать новые полимерные диафрагмы (например, на основе полисульфоновой диафрагмы с гидрофильным наполнителем), высокоэффективные электроды на основе никеля (катод) и никель-кобальтовой шпинели (анод) и достичь энергозатрат 4,1-4,3 кВт·ч/м<sup>3</sup> при плотности тока i = 250-300 мА/см<sup>2</sup>. Это позволяет создать конкурентоспособные отечественные электролизеры для водородной энергетики в ближайшем будущем.



Рис. 1. Зависимость напряжения на ячейке (U), удельных энергозатрат (W) и термодинамического КПД от плотности тока для электролизеров различных типов: 1 – промышленные щелочные электролизеры (70–95 °C); 2 – электролизеры с ТПЭ (90 – 110 °C); 3 –высокотемпературные твердооксидные электролизеры (900 °C) с дополнительным подводом тепловой энергии

Электролизеры с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) рассматриваются как наиболее безопасная и эффективная технология производства водорода из воды.

Разработка электролизеров с ТПЭ исторически связана с появлением перфторированной ионообменной мембраны марки Nafion фирмы DuPont. Первые электролизеры с ТПЭ были созданы в 1966 году компанией General Electric. Такие изделия предназначались для космических кораблей, подводных аппаратов и т.п.

Электролизеры с ТПЭ позволяют реализовать высокую плотность тока (до 3 A/см<sup>2</sup>), низкое энергопотребление (3,7-4,1 кВт·ч/м<sup>3</sup> при 0,5-1,0 А/см<sup>2</sup>), высокую степень чистоты газа (H<sub>2</sub> > 99,99 %), возможность получения водорода под высоким давлением (до 13,0 МПа и более) непосредственно в электролизере, что позволяет исключить, как минимум, первую ступень компремирования при хранении водорода под давлением и упрощает его очистку от паров воды. Однако применение металлов платиновой группы как электрокатализаторов, а также дорогостоящей мембраны делают их стоимость более высокой, чем у водно-щелочных электролизеров, и их применение пока связаны с областями, где требуется высокочистый водород (например, в энергоустановках с твердополимерными топливными элементами). На данном этапе их единичная мощность не превышает 10 м<sup>3</sup>/ч, однако развитие твердополимерных топливных элементов, использующих во многом аналогичные материалы, будет способствовать дальнейшему снижению цены на электролизеры и увеличению их мощности.

В настоящее время основными производителями электролизеров воды с ТПЭ за рубежом являются Hamilton Sundstrand, Distributed Energy Systems (в компанию входит Proton Energy Systems) (США), Norsk Hydro Electrolysers AS (Норвегия), Hydrogen Works (Испания).

В России исследования и разработка систем электролиза воды с ТПЭ ведутся более 20 лет в ФГУ РНЦ «Курчатовский институт», ФГУП «Красная Звезда», МЭИ и других организациях. В настоящее время созданы электролизеры с ТПЭ производительностью по водороду от нескольких миллилитров до 10 м<sup>3</sup>/ч (рис. 2) различного назначения, не уступающие по своим характеристикам зарубежным аналогам. Разработаны газоплотные мембраны (с уменьшенной в 3 раза газопроницвемостью), новые наноструктурные катализаторы на носителях, смешанные оксидные каталитические композиции RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>), позволяющие сни-(например. зить расход металлов платиновой группы до мг/см<sup>2</sup> без уменьшения ресурса. При этом показана возможность замены платины на палладий (включая Pd на углеродном носителе) для катодного электрокатализатора.



Рис. 2. Модуль установки производительностью 10 м<sup>3</sup>/ч и электролизная батарея с ТПЭ на 130 бар

Высокотемпературные твердооксидные электролизеры с керамическим электролитом разрабатываются несколькими компаниями и исследовательскими центрами: Siemens-Westinghouse (США-Германия), Институт высоко-температурной электрохимии уральского отделения РАН (г. Екатеринбург), ФГУ РНЦ «Курчатовский институт», МЭИ. Твердооксидные электролизеры работают при температуре 800-1000 °С. В качестве электролита так же, как и в твердооксидных топливных элементах, используется, как правило, диоксид циркония ZrO<sub>2</sub>, стабилизированный оксидами иттрия и скандия.

Равновесная разность потенциалов разложения воды в твердооксидных электролизерах при 900-1000 °C составляет менее 1 В, и процесс электролиза с достаточной производительностью может протекать уже при 1,2-1,3 В, что соответствует затратам электроэнергии 2,8-3,0 кВт·ч/м<sup>3</sup> водорода. Однако при этом для поддержания рабочей температуры необходимо подводить около 0,4-0,5 кВт·ч/м<sup>3</sup> водорода энергии в виде теплоты, подаваемой в рабочую зону электролизера и к испарителю. В связи с этим преимущества твердооксидных электролизеров становятся очевидными, если они используют источники высокопотенциальной тепловой энергии (например, высокотемпературные ядерные реакторы или концентрированную солнечную энергию). Формальный КПД преобразования электрической энергии в тепловую энергию водорода может в этом случае превышать 100 %. Эти электролизеры не требуют благородных металлов для катализаторов, не так чувствительны к чистоте воды. Однако проблема конструкционных материалов и конструкции в целом для высоких рабочих температур решена не до конца, и разработка таких электролизеров идет достаточно медленно. На данном этапе реализованы лишь опытно-демонстрационные образцы с производительностью до 200 л/ч. Тем не менее, развитие твердооксидых топливных элементов и создание атомно-водородных комплексов может существенно интенсифицировать работы в этом направлении.

Следует отметить, что электролиз (например, электролиз водных растворов SO<sub>2</sub>) является также ключевым компонентом термоэлектрохимических циклов получения водорода. Несмотря на определенную специфику этих процессов разработки в области электролиза воды позволяют также решить многие проблемы и в этой области.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом современные разработки в области электролиза позволяют в самом ближайшем будущем решить проблему создания водородной инфраструктуры, включая станции водородной заправки автотранспорта. Твердополимерные и воднощелочные электролизеры позволяют также интенсифицировать развитие альтернативной энергетики на основе возобновляемых источников энергии. Однако все эти области применения требуют создания определенных модификаций электролизеров и их отработки в конкретных энергоустановках, что является отдельной и пока не решаемой задачей.

Авторы выражают благодарность ФАНИ (Роснаука) за поддержку исследований в данной области.

- Электрохимические технологии в водородной энергетике: учебное пособие. - М.: Издательство МЭИ, 2007. -115 с.
- 2. Получение водорода электролизом воды / С.А. Григорьев, В.И. Порембский, В.Н. Фатеев и др. // Транспорт на альтернативном топливе. 2008. №3(3). С. 62-69.
- Кулешов В.Н., Терентьев А.А., Аврущенко А.Е. Перспективы щелочного электролиза в России // 2-й Международный симпозиум по водородной энергетике 1-2 ноября. МЭИ. М., 2007. С. 31-33.

### Н.В. Лапин, В.С. Бежок

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов, Московская обл., г. Черноголовка, Россия

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕФОРМИНГ ЭТАНОЛА НА НИКЕЛЬ-МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

#### АННОТАЦИЯ

Исследован процесс каталитического низкотемпературного реформинга смеси этанол-вода в температурной области 200—400 °C на бинарном никель-медном катализаторе, нанесенном на кварцевые нити. Показано, что основными продуктами реформинга являются водород, метан, моноокись и двуокись углерода. Выход водорода равен 2 моля на моль этанола. Не отмечено влияние диффузионных ограничений на массоперенос в газовой фазе. Увеличение содержания воды в питающей смеси не приводит к увеличению выхода водорода.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы на основе твердополимерных мембран являются в настоящее время наиболее перспективным типом топливных элементов для мобильных и мелкомасштабных стационарных применений [1,2]. Химически связанный водород в различных природных органических соединениях представляется одним из наиболее перспективных источников водорода для питания топливных элементов. Различные виды жидких соединений, такие как метанол, этанол, различные углеводороды, могут быть использованы для этих целей. Среди этих соединений этанол является перспективным источником водорода, так как он может быть получен из возобновляемых источников. Он также значительно менее токсичен, чем метанол или другие возможные углеводороды. К тому же в отличие от природных углеводородов (бензин и др.) этанол не содержит примесей серосодержащих соединений, которые (являясь «каталитическими ядами») могут отравлять катализаторы, применяемые при реформинге этанола, и электрокатализаторы топливного элемента.

К настоящему времени выполнено множество работ по изучению процесса конверсии этанола в газовую смесь, богатую водородом [3-6]. Как правило, в смеси, кроме водорода, наблюдается присутствие метана, моноокиси и двуокиси углерода, непрореагировавшей воды. Реакция конверсии этанола идет в две стадии: первая, высокотемпературная, эндотермическая стадия-паровая конверсия этанола, и вторая стадия, где моноокись углерода в реакции с водой дает дополнительное количество водорода (шифт-реакция). Поскольку эта реакция термодинамически не идет до конца, конверсия моноксида углерода не полная, требуется дополнительная ступень его удаления. Изучение конверсии этанола проводилось на различных катализаторах: Ni, Co, их сплавах с Cu, благородных металлах на различных носителях [2]. Поскольку реакция воднопарового реформинга этанола сильно эндотермична, максимальный выход водорода наблюдается при

высоких температурах процесса, обычно выше 600 °С. Высокая температура процесса способствует образованию большого количества моноокиси углерода, который отравляет катализатор анода топливного элемента. К тому же при высокой температуре конверсии возникает проблема охлаждения реформата, так как рабочая температура топливного элемента с полимерной мембраной составляет обычно 80 °С. При высокой температуре реформинга возникает еще одна проблема – деактивация катализатора из-за высаживания углерода в виде графита или даже нанотрубок [1,2]. Катализатор, содержащий Си, предпочтителен для дегидрогенизации, приводящей к образованию больших количеств ацетальдегида [2]. С другой стороны, катализаторы, содержащие Ni и Co, реформируют этанол более эффективно, но приводят к образованию значительного количества CH<sub>4</sub> и стимулируют реакции гидрирования СО и СО<sub>2</sub>, снижающие выход водорода. Потеря активности из-за осаждения углерода представляет дополнительную проблему при использовании этих катализаторов. Катализаторы на основе Си менее эффективны из-за окисления активной фазы [2]. Благородные металлы высокоэффективны при конверсии этанола [2], однако они дороги и маловероятно, что найдут широкое применение на практике. Природа носителя катализатора также играет роль в селективности образования водорода. Кислые носители, такие как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, стимулируют дегидратацию, в то время как основные носители, такие как MgO, способствуют реакции дегидрогенизации [4, 5]. Лучшие каталитические характеристики с высокой селективностью по водороду и низкой селективностью по нежелательным побочным продуктам демонстрируют катализаторы на таких носителях, как CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>.

Из литературы также известны теоретические работы по изучению термодинамики паровой конверсии этанола [7-10]. Изучены температурная зависимость состава газовой фазы конверсии при различном соотношении вода/этанол с учетом [8] и без учета [7] выпадения элементарного углерода.

Известные из литературы работы посвящены, в основном, изучению конверсии этанола при высоких температурах. В то же время изучению низкотемпературной конверсии этанола уделено недостаточно внимания [1,2]. В нашей предыдущей работе [11] изучен процесс каталитического реформинга этанола на предложенном никелевом катализаторе. Показано, что при этом эффективно протекает процесс каталитического пиролиза этанола с выходом 1моль водорода/1моль этанола. Реакция имеет первый порядок по этанолу с кажущейся энергией активации 44 кДж/моль. В то же время не отмечено протекания шифт-реакции на этом катализаторе.

Наиболее перспективным представляется объединение топливного элемента с топливным микропроцессором. При этом вследствие незначительности размеров его возникает проблема получения развитой поверхности катализатора в отличие от классических схем реакторов. Отсюда следует уменьшение эффективности катализатора при проведении конверсии этанола. Как отмечено выше, предложенный ранее никелевый катализатор не стимулирует шифт-реакцию, что не позволяет увеличить выход водорода в пересчете на моль этанола.

Целью настоящей работы является изучение низкотемпературной паровой конверсии этанола на модифицированном катализаторе. Модификация заключалась во введении в никелевый катализатор соответствующего количества меди. Также с целью моделирования условий работы катализатора в микропроцессоре катализатор приготавливался с небольшой удельной поверхностью.

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на проточной установке, схема которой приведена в работе [11], основным элементом которой является цилиндрический микрореактор с внутренним диаметром 6 мм и длиной 70мм. Реактор помещался в печь с резистивным нагревом, температура печи регулировалась высокоточным регулятором температуры, точность регулировки составляла 1 °С. Этанол подавался в реактор перистальтическим насосом или из барботера, который продувался потоком аргона. Температура барботера равнялась комнатной температуре. Расход аргона измерялся ротаметром и изменялся в интервале 10-100 см<sup>3</sup>/мин. Температура реактора изменялась в пределах 200-400 °C. Высота слоя катализатора в реакторе составляла 40 мм. Поток этанола изменялся от величины 0,12 г/ч (барботер) до 1,5 г/ч (перистальтический насос). Жидкая водно-этанольная смесь насосом и потоком газаносителя (аргон) подавалась в испаритель, после чего уже в виде однородной газовой фазы поступала в реактор. Смесь приготавливалась с соотношением этанол:вода 1:1,2 и 1:4. Для создания катализатора с небольшой удельной поверхностью в качестве носителя использовали кварцевые нити. Кварцевые нити предварительно промывались в азотной кислоте, затем тщательно отмывались в дистиллированной воде, высушивались и окончательно прокаливались при температуре 600 °C. Никельмедный катализатор приготавливали пропиткой подготовленных таким образом кварцевых нитей водным раствором азотнокислых солей никеля и меди в соответствующих количествах в течение суток. Затем раствор выпаривался, после чего кварцевые нити с нанесенными на них солями никеля и меди прокаливались при температуре 600-650 °C в течение 4-5 ч. Перед экспериментом катализатор восстанавливался непосредственно в реакторе в токе водорода при температуре 550-600 °С в течение 4 ч. Действительное количество нанесенного катализатора на нить определялась химическим методом. Количество катализатора, загружаемого в

реактор (без носителя) равнялось 0,2 г, при этом содержание меди в катализаторе составляло 20 мас.%. Анализ газовой фазы осуществлялся на газовом хроматографе «Цвет-500». Для этого использовались две колонки: с молекулярными ситами А5 (регистрация простых газов) длиной 2 м и с полисорбом-1 длиной 2 м (регистрация этанола, воды и ацетальдегида). Дополнительно для регистрации простых газов (прежде всего диоксида углерода) использовалась колонка с активированным углем длиной 1 м. Детектор – катарометр.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ



Рис. 1. Зависимость состава газовой фазы от температуры при конверсии этанола и воды: *1*– водород; *2* – метан; *3* – монооксид углерода; *4* – двуокись углерода; *5* – этанол; *6* – вода

На рис. 1 приведены типичные зависимости состава газовой фазы от температуры при соотношении компонентов питающей смеси этанол/вода, равным 1:1,2. Приведены обобщенные данные для расходов питаюшей смеси 0,6 и 1,2 г/ч. Видно, что основными компонентами газовой фазы являются водород, метан, моноокись и двуокись углерода, этанол и непрореагировавшая вода. С ростом температуры наблюдается резкое падение концентрации этанола в газовой фазе (растет степень конверсии) и уже при температуре 350 °C наблюдается практически полная его конверсия (более 90 %). При температуре 400 °С конверсировано более 99 % этанола. В газовой фазе наблюдается также присутствие незначительного количества (на рисунке не приведено) ацетальдегида (несколько процентов) при температурах ниже 250 °C. Уже при температуре 300 °С не обнаруживается даже следов ацетальдегида в пределах ошибки измерения катарометром.

Присутствие ацетальдегида в продуктах реакции конверсии указывает на то, что начальной стадией конверсии является процесс дегидрогенизации этанола с образованием в качестве промежуточного продукта ацетальдегида с дальнейшим его распадом на метан и моноокись углерода [11]. В работе [12] приведены величины констант равновесия реакций моноокиси углерода и метана с водой. Из этих данных можно сделать вывод, что хотя оптимальной

температурой для протекания шифт-реакции является низкая температура (200 °C), но и в интервале температур (рис. 1) равновесие этой реакции смещено в сторону образования водорода. Паровая конверсия метана эффективно протекает при высоких температурах (700-800 °C), однако и при более низких температурах, как видно из данных этой же работы, возможно частичное протекание этой реакции. Из рис. 1 также видно, что концентрация водорода примерно в 2 раза выше концентрации метана и моноокиси углерода, Этот результат отличается от данных, полученных нами в работе [11], где концентрации водорода, метана и моноокиси углерода примерно одинаковые. Это и должно быть в случае легилрогенизации этанола с последующим распадом ацетальдегида и без протекания реакций паровой конверсии метана и моноокиси углерода. Из рис. 1 видно также, что наличие двуокиси углерода практически не наблюдается вплоть до температуры 300 °С, затем отмечается резкий рост его концентрации до 20 мол. % при температуре 400 °C. Содержание моноокиси углерода проходит через максимум (16 мол. %) при температуре 350 °С и снижается до 10 мол. % при 400 °С. Это происходит вследствие протекания не только шифт-реакции, но и реакции диспропорционирования моноокиси углерода с выделением элементарного углерода. Однако последний процесс, как это видно из приведенных данных, незначителен в исследованной области температур. Содержание воды в газовой фазе снижается почти в 3 раза с 45 до 16 мол. %, что является следствием протекания шифт-реакции, частично паровой конверсии метана и разбавлением газовой вазы вследствие образования большого количества газообразных продуктов. Присутствие значительных количеств моноокиси углерода и воды в газовой фазе указывает на то, что шифтреакция при выбранных условиях не идет до конца.

Определяющим фактором паровой конверсии этанола является выделение метана. В свою очередь его паровая конверсия при выбранных условиях эксперимента протекает, по-видимому, незначительно, в противном случае следовало бы ожидать превышения концентрации моноокиси углерода над концентраций метана. В таком случае по соотношению концентраций водорода и метана можно судить об эффективности процесса паровой конверсии этанола. На рис. 2 приведено типичное соотношение между концентрациями водорода и метана в исследованной области температур. Из этого рисунка видно, что это соотношение в пределах ошибки эксперимента остается постоянным и равным 2 или несколько превышает это значение.

Этот результат отличается от наших данных [11], где это соотношение было 1.2, т.е. введение меди в никелевый катализатор способствует увеличению выхода водорода в 1.5-2 раза. В этой связи представляло интерес провести реформинг ректификата этанола (мольное соотношение этанол/вода равно 9/1), на используемом в этой работе никельмедном катализаторе. На рис. 3 приведен состав газовой фазы этого процесса. Видно, что в целом состав газовой фазы состоит из тех же компонентов, что и на рис. 1. Отличие состоит в том, что соотно-



Рис. 2. Зависимость соотношения объемных концентраций водорода и метана от температуры

шение между концентрациями водорода и метана, оставаясь постоянным, значительно более низкое (1.4). Также наблюдается различие в концентрациях метана и моноокиси углерода, которого примерно в два раза меньше, чем метана. Это указывает на протекание шифт-реакции, поскольку и содержание воды вдвое ниже, чем в исходной смеси.

Эксперименты с более высоким содержанием воды в питающей смеси (соотношение этанол:вода равно 1:4) дали те же результаты, что и на рис. 1, и не привели к существенному росту выхода водорода.



Рис. 3. Зависимость состава газовой фазы от температуры при реформинге ректификата этанола: *1* – водород; *2* – метан; *3* – моноокись углерода; *4* – двуокись углерода; *5* – вода; *6* – ацетальдегид; *7* – этанол

Представляло интерес измерить выход водорода при конверсии смеси этанол/вода (1:1,2) при более высоких температурах. На рис. 4 приведены результаты таких измерений в области температур (400-550 °C).

Обращает на себя внимание полное отсутствие моноокиси углерода. Соотношение между концентрациями водорода и метана при 400 °C так же, как и на рис. 1, равно 2, однако при повышении температуры наблюдается резкий рост содержания метана, и при 550 °C концентрации водорода и метана практически сравниваются. Содержание двуокиси углерода



Рис. 4. Состав газовой фазы реформинга смеси этанолвода при повышенных температурах: *1* – водород; *2* – метан; *3* – двуокись углерода; *4* – вода

довольно высокое, нарастает до 29.5 мол. % при 430 °C, затем снижается до 17.8 мол. % при 550 °C. Из рисунка также видно, что хотя содержание воды и снижается с 17 до 5 мол. %, однако расходуется не полностью. Из данных рис. 4 можно заключить, что повышение температуры процесса реформинга смеси этанол/вода (1:1,2) не приводит к существенному росту выхода водорода, и хотя видно практически полное отсутствие моноокиси углерода в газовой фазе, наблюдается значительное количество метана и двуокиси углерода.

Анализ данных этой работы позволяет предположить последовательность реакций каталитического водно-парового реформинга этанола:

$C_2 H_5 OH = C_2 H_4 O.$	(1)
$C \parallel O = C \parallel + C O$	( <b>2</b> )

$$C_2 H_4 U = CH_4 + CU.$$
 (2)

$$CO + H_2 O = CO_2 + H_2.$$
(3)  

$$CH + H_2 O = CO + 3H_2.$$
(4)

$$2CO = CO_2 + C.$$
 (5)

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Испытание биметаллического никель-медного катализатора, нанесенного на кварцевые нити, несмотря на невысокую удельную поверхность, показало довольно высокую эффективность при реформинге водно-этанольной смеси при относительно низких температурах. Основными продуктами реформинга являются водород, метан, моноокись и двуокись углерода. Наличие ацетальдегида в качестве промежуточного продукта указывает на то, что обязательной стадией процесса является реакция дегидрогенизации этанола. Отсутствие этилена в продуктах процесса указывает на отсутствие стадии дегидратации этанола. Введение меди в состав катализатора приводит к тому, что становится возможным протекание шифт-реакции. Результатом является увеличение выхода водорода до 2 молей на моль этанола, однако непосредственно из этанола извлекается только 1 моль водорода, второй появляется в результате протекания щифт-реакции и, частично, в результате паровой конверсии метана. Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет предположить, что в исследованном случае не заметно влияния диффузионных ограничений на массоперенос в газовой фазе. Эксперименты по реформингу ректификата этанола на никель-медном катализаторе показали, что выход водорода в этом случае составляет 1.4 моля на моль этанола. Полученные данные указывают на то, что увеличение содержания воды в питающей смеси в сравнении с соотношением 1:1 не приводит в исследованном интервале температур к увеличению выхода водорода, однако неизбежно приведет к росту затрат энергии на испарение питающей смеси из-за высокой энтальпии испарения воды. Присутствие большого количества моноокиси углерода и метана в продуктах реформинга может потребовать достаточно сложной процедуры очистки реформата, особенно от моноокиси углерода. С другой стороны, отделенные от водорода продукты реформинга могут быть использованы для нагрева конструкции каталитического процессора до необходимой температуры.

- 1. Morgenstern D.A., Fornango J.P. Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated Raney nickel: a new route to sustainable hydrogen for transportation // Energy & Fuels. 2005. V.19. P.1708-1716.
- Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review // Energy & Fuel. 2005. V.19. P. 2098-2106.
- Aboudheir A., Akande A., Idem R., Dalai A. Experimental studies and comprehensive reactor modelling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst// Int. J. Hydrogen Energy. 2006. V.31. No6. P.752-761.
- Jordi L., Narcis H., Joaquim S., Pilar R. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming // J. Catal. 2002. V.209. P. 306– 317.
- Galvita V.V., Semin G.L., Belyaev V.D., Semikolenov V.A., Tsiakaras P., Sobyanin V.A. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol // Appl. Catal A: General. 2001. V.220. P.123–127.
- Kugai J., Velu S., Song C. Low-temperature reforming of ethanol over CeO<sub>2</sub>-supported Ni-Ru bimetallic catalysts for hydrogen production // Catalysis Letters. 2005. V.101. N 3-4. P. 255-264.
- Garcia E., Laborde M. Hydrogen production by steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis // Int. J.Hydrogen Energy. 1991. V.16. N 5. P. 307–312.
- Vasudeva K., Mitra N., Umasankar P., Dhingra S.C. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis// Int. J. Hydrogen Energy. 1996. V.21. No1. P.13-18.
- Freni S., Maggio G., CavallaroS. Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach//J. of Power Sources. 1996. V.62. P.67-73.
- Ioannides T. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications// J. of Power Sources. 2001. V.92. P.17-25.
- Лапин Н.В., Редькин А.Н., Бежок В.С., Вяткин А.Н. Получение водорода каталитическим пиролизом этанола на никелевом катализаторе//Журнал физической химии. 2009. Т.83. №11. С.2044-2048.
- Klouz V., Fierro V., Denton P., Katz H., Lisse J.P., Bouvot-Maudiut S., Mirodatos C. Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimization// J. of Power Sources. 2002.V.105. P. 26-34.

## А.И. Лысиков<sup>1</sup>, О.В. Нецкина<sup>1</sup>, А.Г. Окунев<sup>1</sup>

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (1)

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ АБСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

#### АННОТАЦИЯ

Одним из перспективных способов одностадийного получения чистого водорода из углеводородного сырья является абсорбционно-каталитическая паровая конверсия, в ходе которой реакции паровой конверсии и сорбционной очистки от СО2 совмещены. Из-за использования сорбента необходимо проводить его регенерацию, в ходе которой используется воздух. Поэтому катализатор паровой конверсии может быть подвержен ряду превращений в условиях реакционной среды. В ходе работы были изучены превращения активного компонента промышленного катализатора НИАП-18 и нескольких модельных систем в условиях периодической смены среды с восстановительной (паровая конверсия) на окислительную (стадия регенерации воздухом). На основании полученных результатов были определены условия устойчивой работы никелевого катализатора в абсорбционнокаталитическом процессе конверсии природного газа.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Абсорбционно-каталитическая конверсия углеводородов является одним из немногих одностадийных способов получения водорода чистотой 95 и более об. % из доступного углеводородного сырья [1-3]. Это связано с тем, что помимо каталитической конверсии углеводородов и СО [4-6]:

$$CH_4 + H_2O \neq CO + 3H_2, \tag{1}$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \tag{2}$$

в реакторе протекает одновременно сорбционная очистка от CO<sub>2</sub>:

$$\operatorname{Sorb} + \operatorname{CO}_2 \to \operatorname{SorbCO}_2.$$
 (3)

Это приводит к сдвигу равновесия первых двух реакций в сторону образования чистого водорода [7, 8]. В области разработки абсорбционно-каталитических процессов непрерывно ведутся исследования уже на протяжении более чем несколько десятилетий [9-11]. Основным направлением данных исследований является разработка высокотемпературных сорбентов углекислого газа с высокой емкостью и стабильностью на протяжении значительного количества циклов. На сегодняшний день существует более десяти различных перспективных сорбентов, покрывающих диапазон температур от 350 °С [7, 12] до 900 °С [13, 14]. Однако, для успешного завершения разработки абсорбционнокаталитического процесса необходимо также провести исследование каталитических систем в условиях АКК. Поскольку в АКК сорбент необходимо время от времени регенерировать воздухом, то катализатор в отличие от стационарной конверсии постоянно подвержен смене реакционной атмосферы с восстановительной на окислительную и обратно. В данной работе представлены результаты исследования для нескольких известных высокоактивных катализаторов паровой конверсии [15] на основе никеля, платины и родия.

# **2. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ** ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ В АКК

#### 2.1. Экспериментальная установка

Исследование катализаторов паровой конверсии проводили в проточном реакторе с внутренним диаметром 13 мм и длиной 350 мм. В качестве катализаторов использовали промышленный никелевый катализатор НИАП-18 (12 вес. % NiO/Ca<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>x+1,5y</sub>), а также катализаторы 0,5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,5 % Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ИК СО РАН). Загрузка катализатора в каждом эксперименте составила 0,5 г. Предварительно катализатор размалывали до фракции 1-2 мм и смешивали с инертным наполнителем (кварц) в соотношении 1:10. Потоки газовых смесей во всех экспериментах составили 12 мл/с, что соответствует нагрузке на катализатор ~85 000 ч<sup>-1</sup>. Составы газовых смесей после реактора определяли ИК-датчиком и хроматографически.

#### 2.2. Результаты исследования

Паровая конверсия углеводородов состоит из 2 стадий: паровой конверсии метана (1) и паровой конверсии СО (2). Для расчетов каталитической активности катализатора в случае многоступенчатого процесса чаще всего используют скоростьлимитирующую стадию. В случае паровой конверсии такой стадией является стадия паровой конверсии метана [16, 17]. Поэтому в данной работе мерой каталитической активности будет выступать степень превращения метана, которая пропорциональна каталитической активности.

Прежде всего, чтобы продемонстрировать разницу между классической паровой конверсией и АКК, никелевый катализатор испытывали в стационарном процессе при температуре 750 °С и соотношении пар/метан=3. В ходе эксперимента активность катализатора монотонно убывала (рис. 1,*a*).



Рис. 1. Зависимость степени превращения метана от времени на катализаторе НИАП-18 для (*a*) стационарной и ( $\delta$ ) циклической паровой конверсии метана. Температура 750 °C. Соотношение метан/пар = 3

После снижения активности катализатора более чем в 10 раз по сравнению с начальным значением реактор переключили в циклический режим работы. Оказалось, что, несмотря на незначительное уменьшение активности в ходе стадии паровой конверсии, после стадии продувки воздухом активность восстанавливалась (рис. 1, $\delta$ ). При этом среднее значение активности катализатора превышало таковое, измеренное в конце стационарных испытаний и в среднем, оставалось стабильным на протяжении всего времени циклического эксперимента. В то же время от цикла к циклу активность катализатора изменялась в несколько раз.

Для того чтобы разобраться в причинах нестабильной работы катализатора, был поставлен эксперимент, в котором варьировали как соотношение пар/метан, так и температуру эксперимента (рис. 2).



Рис. 2. Зависимость активности никелевого катализатора НИАП-18 в циклической паровой конверсии метана от температуры процесса и соотношения пар/метан. Линии ограничивают наблюдаемую в эксперименте область активностей катализатора. Продолжительность цикла 900 с. Давление 1 атм

Оказалось, что никелевый катализатор имеет достаточно большой «разброс» активности при соотношениях больше 2 и температуре выше 700 °C. При этом при температуре 650 °C никелевый катализатор практически не конвертирует метан, несмотря на то, что данные условия проведения паровой конверсии являются типичными для никелевого катализатора в промышленности. Это связано со спецификой проведения процесса. Поскольку

стадию регенерации катализатор проводит в окислительной среде, то никель превращается в оксид. Затем на стадии паровой конверсии не происходит устойчивого восстановления никелевого катализатора, что подтверждается результатами РФА. Поэтому, в зависимости от того, в какой части каталитического слоя началось восстановление, активность катализатора может изменяться в несколько раз. При более низком соотношении пар/метан=1 никелевый катализатор стабильно работает во всем диапазоне температур, несмотря на то, что по литературным данным низкое содержание пара должно приводить к коксообразованию [15]. Это также объясняется спецификой процесса. На стадии регенерации катализатор продувается воздухом и весь образующийся кокс выгорает. Для высоких соотношений пар/метан использование никелевого катализатора становится приемлемым только при температурах выше 700 °С из-за неустойчивого восстановления активного компонента. Поэтому на следующем этапе работы были исследованы каталитические системы, не подверженные в условиях АКК окислительно-восстановительным превращениям.

Проведение абсорбционно-каталитической конверсии метана на платиновом катализаторе приводит к монотонной потери каталитической активности, подобно стационарному процессу на НИАП-18 (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость степени превращения метана на платиновом катализаторе 0,5%  $Pt/\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в циклической конверсии метана. Соотношение пар/метан=3. Температура 750 °C. Продолжительность цикла 900 с

Таким образом, в АКК стабильно работают только те катализаторы, которые могут быть подвержены окислительно-восстановительным превращениям. По всей видимости, это связано с протекающими в ходе циклических испытаний процессов редиспергирования активного компонента. Поскольку мольный объем оксида никеля значительно больше мольного объема металлического никеля, то на стадии паровой конверсии, когда никель восстанавливается, образуется высокодисперсные частицы никеля. По-видимому, это стабилизирует активность никелевого катализатора.

Родиевый катализатор, по данным работ [15, 18], обладает самой высокой активностью в реакции паровой конверсии и может быть подвержен окислительно-восстановительным превращениям с переходами Rh(0)→Rh(III). В условиях АКК активность родиевого катализатора оказалась стабильной, и превосходила активности никелевого и платинового катализаторов (рис. 4).



Рис. 4. Зависимость каталитической активности 0,5 %  $Rh/Al_2O_3$  от времени эксперимента в циклических испытаниях. Температура 800 °C. Соотношение пар/метан=3. Продолжительность цикла 900 с

Дополнительное подтверждение предположения о важности окислительно-восстановительных превращений для поддержания высокой активности катализатора конверсии в циклическом процессе было получено на материале, исходно не обладающим каталитическими свойствами. В проточный реактор помещали нихромовую проволоку, которую затем испытывали в циклическом режиме (рис. 5).



Рис. 5. Зависимость степени превращения метана на нихромовой проволоке (80% Ni, 20% Cr) в циклической конверсии

Оказалось, что при температуре 700 °С нихромовая проволока практически не обладает каталитической активностью в реакции паровой конверсии в условиях АКК (рис. 5,*a*). Однако при повышении температуры вплоть до 800 °С ее активность начинает расти и достигает значений, сопоставимых с промышленным никелевым катализатором (рис. 5, $\delta$ ). По данным электронной микроскопии в ходе циклической конверсии на нихромовой проволоке происходит развитие поверхности, что может служить доказательством гипотезы о редиспергировании катализатора в условиях АКК (рис. 6).



Рис. 6. СЭМ микрограммы нихромовой проволоки до (слева) и после (справа) циклической паровой конверсии

Таким образом, редиспергирование катализатора в АКК необходимо для поддержания высокой и стабильной активности катализатора. Кроме того, родиевый катализатор способен самопроизвольно устойчиво восстанавливаться в условиях реакционной среды. Однако использовать родиевый катализатор для АКК не целесообразно из-за его высокой стоимости. Поэтому желательно подобрать более приемлемую каталитическую систему для АКК. Никелевый катализатор обладает высокой активностью в каталитической конверсии метана, но плохо восстанавливается реакционной смесью при температуре около 700 °С и ниже.

Одним из возможных решений данной проблемы может быть использование 2 типов катализаторов в одном реакторе. В лобовой слой реактора при этом помещается незначительное количество катализатоне подверженного окислительноpa, восстановительным превращениям, например платинового. В последующих слоях абсорбционнокаталитического реактора уже помещается никелевый катализатор совместно с сорбентом. В начальный момент стадии паровой конверсии катализатор на основе благородного металла запускает процесс и генерирует водород, который, в свою очередь, восставнавливает слои с никелевым катализаторром. Действительно, послойная загрузка с Pt катализатором в лобовом слое обеспечивает стабильную работу никелевого катализатора в широком диапазоне температур и соотношений пар/метан (рис. 7).



Рис. 7. Зависимость активности никелевого катализатора от температуры и соотношения пар/метан в циклической конверсии УВ в присутствии платинового катализатора. Загрузка 0,5 вес. % Pt/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 мг, НИАП-18 0,5 г. Скорость подачи реагентов 12 см<sup>3</sup>/с

#### 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что промышленный катализатор НИАП-18 может быть использован в процессе адсорбционно-каталитической конверсии в условиях периодической смены среды с окислительной на восстановительную. Высокая активность катализатора в этих условиях обусловлена окислительновосстановительными превращениями активного компонента.

Прямое восстановление никелевого катализатора реакционной смесью при температуре ниже 700 °С и отношении пар/метан > 2 затруднено. Проблема может быть решена загрузкой в лобовой слой катализатора на основе драгметаллов.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

АКК – абсорбционно-каталитическая конверсия РФА – рентгенофазовый анализ

- 1. **K. Johnsen, et al.**, Modeling of sorption-enhanced steam reforming in a dual fluidized bubbling bed reactor. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. 45(12): p. 4133-4144.
- 2. G.C. Koumpouras, E. Alpay, and F. Stepanek, Mathematical modelling of low-temperature hydrogen production with in situ CO2 capture. Chemical Engineering Science, 2007. 62(10): p. 2833-2841.
- H.K. Rusten, et al., Numerical investigation of sorption enhanced steam methane reforming using Li2ZrO3 as CO2acceptor. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. 46(13): p. 4435-4443.
- Y.Z. Chen, Z.P. Shao, and N.P. Xu, Ethanol steam reforming over Pt catalysts supported on Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> prepared via a glycine nitrate process. Energy & Fuels, 2008. 22(3): p. 1873-1879.
- Z.I. Onsan, Catalytic processes for clean hydrogen production from hydrocarbons. Turkish Journal of Chemistry, 2007. 31(5): p. 531-550.
- M.A. Rosen, Thermodynamic comparison of hydrogen production processes. International Journal of Hydrogen Energy, 1996. 21(5): p. 349-365.

- J.R. Hufton, S. Mayorga, and S. Sircar, Sorptionenhanced reaction process for hydrogen production. Aiche Journal, 1999. 45(2): p. 248-256.
- K.B. Lee, et al., Production of fuel-cell grade hydrogen by thermal swing sorption enhanced reaction concept. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. 33(2): p. 781-790.
- K. Johnsen and J.R. Grace, High-temperature attrition of sorbents and a catalyst for sorption-enhanced steam methane reforming in a fluidized bed environment. Powder Technology, 2007. 173(3): p. 200-202.
- G.C. Koumpouras, et al., The effect of adsorbent characteristics on the performance of a continuous sorptionenhanced steam methane reforming process. Chemical Engineering Science, 2007. 62(18-20): p. 5632-5637.
- H.K. Rusten, et al., Hydrogen production by sorptionenhanced steam methane reforming using lithium oxides as CO2-acceptor. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. 46(25): p. 8729-8737.
- 12. W.E. Waldron, J.R. Hufton, and S. Sircar, Production of hydrogen by cyclic sorption enhanced reaction process. Aiche Journal, 2001. 47(6): p. 1477-1479.
- J.C. Abanades and D. Alvarez, Conversion limits in the reaction of CO2 with lime. Energy & Fuels, 2003. 17(2): p. 308-315.
- 14. A.I. Lysikov, A.N. Salanov, and A.G. Okunev, Change of CO<sub>2</sub> carrying capacity of CaO in Isothermal Recarbonation-Decomposition Cycles. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. 46(13): p. 4633 - 4638.
- J.R. Rostrup-Nielsen, Catalytic Steam Reforming, in Catalysis - science and technology, J.R. Anderson and M. Boudart, Editors. 1984, Akademie-Verlag: Berlin. p. 3-117.
- 16. А.А. Хоменко и др., Кинетика реакции метана с водяным паром и обратной реакции гидрогенизации окиси углерода на поверхности никеля. Кинетика и катализ, 1971. 12(2): р. 423-430.
- J.R. Rostrup-Nielsen, Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons. Journal of Catalysis, 1973. 31: p. 173-179.
- Y. Li, et al., Influence of ceria and nickel addition to alumina-supported Rh catalyst for propane steam reforming at low temperatures. Applied Catalysis a-General, 2009. 357(2): p. 213-222.

С.И. Нефедкин<sup>1</sup>, А.С. Богомолова<sup>1</sup>, А.В. Сакар<sup>2</sup>, О.В. Холичев<sup>1</sup>

Московский энергетический институт (технический университет) (1) POROTECH, Ltd., Ontario, Canada (2)

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАФРАГМЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛИСУЛЬФОНА ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ВОДОРОДА

#### АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследований диафрагмы на основе волокнистого полисульфона для использования в щелочных генераторах водорода. Исследованы структурные характеристики диафрагмы, ее электросопротивление в растворах щелочи, работа в электролизной ячейке плотноупакованной конструкции. На основе ресурсных испытаний электролизных ячеек показано, что для электролиза воды в горячих концентрированных растворах щелочей полисульфон является устойчивым материалом, а диафрагмы на основе волокнистого полисульфона имеют низкое сопротивление и обеспечивают необходимую чистоту газов.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Щелочные электролизеры разложения воды как за рубежом, так и в России остаются основными электролизными установками (ЭУ) для производства водорода высокой чистоты (99,95 %) производительностью более 1 нм<sup>3</sup>/час. В настоящее время актуальной задачей является перевод отечественных щелочных электролизеров на новую элементную базу с энергопотреблением 4.0-4.2 кВт·ч/нм<sup>3</sup> H<sub>2</sub> [1]. Такая задача решается в зарубежных аналогах за счет применения электродно-диафрагменных блоков (ЭДБ) с нулевым зазором электроддиафрагма и подбором его эффективных компонентов. ЭДБ составляют основу многоэлементных фильтпрессных конструкций электролизеров щелочного генератора водорода.

Они должны надежно функционировать десятки тысяч часов в условиях агрессивного химического воздействия горячих (до 100 °C) растворов концентрированных щелочей, активного кислорода, а также механического давления на разделительную диафрагму со стороны электродов. Сегодня во всех типах российских щелочных электролизеров используются асбестовые диафрагмы на основе природного материала - тонковолокнистого асбеста. Диафрагма - это один из наиболее слабых элементов таких устройств, поскольку асбестовые диафрагмы, используемые в настоящее время в промышленности, обладают, вследствие, свойств и структуры основного исходного материала - измельченных волокон асбеста – рядом недостатков [2]. К их числу относят:

уменьшение срока службы при повышении плотности тока (в промышленности она не превышает 2,5-2,7 кА/м<sup>2</sup>, хотя возможности электродов значительно выше);

- набухаемость (что приводит к необходимости увеличивать межэлектродное расстояние)4
- повышение напряжения во времени;
- значительную толщину (2-3 мм);
- недостаточно высокий (0,5-1,5 года), по сравнению со сроком службы электродов (5-7 лет), период работы;
- нестойкость при высоких концентрациях щелочи (выше 300 г/л);
- максимальная рабочая температура ограничена 80 °C.

Применение асбеста в ряде стран невозможно ввиду его токсичности и запрета на его использование.

Диафрагма для использования в щелочном электролизе должна сочетать в себе качества, которые определяют ее высокие эксплуатационные характеристики при длительной работе в фильтпрессной конструкции электролизера в контакте с газогенерирующими электродами:

- высокая стойкость в среде окислителя (кислород) и восстановителя (водород);
- оптимальная структура и низкое удельное сопротивление в электролите;
- высокая способность разделять газы;
- высокая устойчивость в щелочной среде (6 М КОН);
- высокая термостойкость (до 120 °C);

В последнее время за рубежом для щелочного электролиза внедряются диафрагмы на основе химически полимеров. Некоторые характеристики подходящих для такого использования полимеров представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, наиболее приемлемыми свойствами для изготовления диафрагмы щелочного электролизера обладают фторопласт, полисульфон, полифениленсульфид и полипропилен.

Для придания необходимой структуры диафрагме на основе полимеров, улучшающих проводимость и смачиваемость, ее наполняют неорганическими оксидами и (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO или TiO<sub>2</sub>). Наиболее универсальным методом изготовления таких диафрагм является метод мокрого формования. Другим направлением является модификация асбестовой диафрагмы путем пропитки химически стойкими полимерами. Полифениленсульфид чрезвычайно устойчив к химическому воздействию щелочей, имеет температурную устойчивость в этих условиях до 160 °C.

Материал полимерных волокон	формула	Предел термической устойчивости, °С	Химическая ус- тойчивость в 6 М КОН
Фторопласт	$(-CF_2-CF_2-)_n$	260	Отличная
Полисульфон	$\Box = \left\{ \begin{array}{c} \Box = \left\{ \begin{array}{c} \Box = 0 \\ \Box = $	120	Отличная
Полифениленсульфид		160	Отличная
Полипропилен	[-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-] <sub>n</sub>	90	Отличная
Полиэфир (лавсан)	- $        -$	135	Удовлетворитель- ная
Поливинилхлорид (ПВХ)	[-CH <sub>2</sub> -CHCl-] <sub>n</sub> .	+80+90	Хорошая
Полиамид (капрон)		100	Хорошая
Хризотил-асбест	$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ 2Na <sub>2</sub> O*6(Fe,Mg)O*2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *17SiO <sub>2</sub> *3H <sub>2</sub> O	80	Хорошая

Таблица 1. Характеристики полимеров для изготовлениядиафрагмы щелочных генераторов водорода [3]

Однако имеются сведения о его чувствительности к кислороду. Обычно он используется, если уровень кислорода в газе не выше 15 %, причем чем выше температура, тем ниже должен быть уровень кислорода в газе [4]. К недостаткам полиамида можно отнести его подверженность гидролизу, а поликарбонат подвержен влиянию окислителей и не имеет достаточную для данного применения термическую устойчивость.

#### 2.ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

На наш взгляд, более перспективным для устройств щелочного электролиза является использование диафрагмы на основе гидрофилизированных волокон полимеров, в частности, полисульфона. Волокнистые полимеры и фильтрующие материалы на их основе получают методом электроформования, разработанного в НИФХИ им. Л.Я. Карпова академиком И.В. Петряновым. Переплетение оптимальных по толщине волокон полимера в структуре диафрагмы обеспечивает высокую ионную проводимость электролита и необходимую чистоту водорода. Такие диафрагмы создаются прессованием под высоким давлением волокон полимеров, и поэтому имеют высокую прочность и не деформируются при использовании в плотно сжатых фильтпрессных конструкциях электролизера. Для практического обоснования возможности использования диафрагмы на основе волокнистого полисульфона в плотноупакованных электролизных сборках щелочных генераторов водорода необходимо исследовать ее структурные характеристики, электропроводность в растворах щелочей, изучить особенности работы в щелочном электролизере в течение длительного времени.

#### 3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта исследования использовалась диафрагма на основе полимера полисульфон, полученная прессованием волокон полисульфона толщиной около одного мкм. Для определения распределения пор по радиусам элементов ЭДБ, соотношения гидрофильных и гидрофобных пор использовался метод эталонной контактной порометрии (ЭКП) и автоматический порозиметр «Porotech» фирмы Porotech (Канада), позволяющий получать порограммы дисперсных образцов в диапазоне 2 нм - 3 мкм [5].

Увеличенные изображения структуры волокон диафрагм получали с использованием настольного электронного сканирующего микроскопа TM-1000 (Hitachi) и растрового электронного микроскопа JSM-6390LA фирмы Jeol (Япония).

Для определения максимального диаметра сквозных пор электродов и диафрагм использовалась формула Кантора для системы вода-воздух [6]. Максимальный диаметр пор (в мкм) связан с давлением Р (Па), при котором появляется первый пузырек газа на тыльной стороне пропитанного водой пористого образца:

$$Q_{\rm max} = 291 \cdot 10^3 / P \tag{1}$$

Для измерения удельного сопротивления диафрагмы в режиме ее работы в электролизной ячейке использовали два метода. По первому методу измеряли импеданс ячейки при разомкнутой цепи и под током. Для этой цели использовался потенциостат «PARSTAT 2273» фирмы PAR (США) с опцией измерения импеданса. Импеданс снимался в диапазоне частот 100 МГц до 100 кГц. Кроме того, составляющие напряжения электролизной ячейки, в том числе омические потери на диафрагме, определяли с помощью тонких ионопроводящих фитилей, расположенных между электродом и диафрагмой со стороны анода и со стороны катода. Для этого использовалась измерительный стенд, описанный в работе [7].

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе работы щелочного электролизера плотноупакованной конструкции диафрагма подвергается не только постоянному механическому давлению со стороны электрода (до 30 бар), но и пульсационному воздействию в момент образования газовой фазы. В этих условиях создаются предпосылки для повреждения диафрагмы, разрушению каталитических композиций, их вымыванию из системы и, как следствие, к короткому замыканию электродов в сборке ЭДБ. Как показали наши визуальные наблюдения за поверхностью асбестовой диафрагмы в процессе ее длительной работы (до 4 тысяч часов) в плотноупакованной сборке электрод-диафрагма-электрод, деструктивные повреждения диафрагмы носят локальный характер и сосредоточены в местах краев электрода, а также в точках на поверхности, где наблюдаются максимальные пережатия, вызванные неровностями поверхности электродов. Деструкция асбестовой диафрагмы сопровождается изменением цвета поврежденных участков, их размягчением, переносом и концентрированием частиц катализатора в этих зонах. Очевидно, что на этих участках наблюдаются повышенные значения плотности тока, локальные перегревы и соответственно повышенная нагрузка на диафрагму. При длительной работе (более тысячи часов) это приводит к выходу ЭДБ из строя. Даже повреждение одной такой сборки выводит из работы всю многоэлементную фильтпрессную конструкцию ЭУ и требует ее переборки и замены поврежденного элемента. Поэтому требования к механической и химической устойчивости, а также к точности выполнения элементов ЭДБ при использовании тонких диафрагм существенно повышаются. Следует отметить, что в настоящее время нет информации о создании эффективной анионпроводящей диафрагмы, способной работать в щелочном электролизном процессе так же эффективно, как катионпроводящая диафрагма типа Nafion в ЭУ с ТПЭ [7]. Поэтому использование химически устойчивых полимеров, например полисульфона, здесь является возможным в виде диафрагм на основе волокон. Полисульфон широко используется как конструкционный материал для изготовления химически стойкой арматуры. Фильтры на основе его волокон используются в системах очистки воды, а также в диализаторах для очистки крови.

Полисульфон имеет уникальный набор свойств, которые могут быть использованы и в щелочных генераторах водорода:

- высокая прочность и жесткость;
- отличные диэлектрические свойства в широком диапазоне температур;
- очень высокая устойчивость к деформации;
- высокая стойкость к химикатам;
- не горюч, не токсичен, биологически инертен.

К недостаткам следует отнести среднюю стойкость к трещинам вследствие внутренних напряжений, что требует исследований для условий использования в виде волокон в плотноупакованных электролизных сборках при высоком давлении сжатия.

В табл. 2 представлены результаты исследования структурных характеристик образцов диафрагмы из волокнистого полифульфона и хризотил-асбеста, полученные методом эталонной контактной порометрии с использованием в качестве рабочей жидкости воды (2) и октана (1). Как видно, общая пористость образцов диафрагм составляет примерно 53 %.

Как видно из дифференциальных порограмм образцов (рис. 1 a,  $\delta$ ) диафрагм на основе волокнистого полисульфона (a) и хризотил-асбеста ( $\delta$ ), их структура существенно отличается друг от друга.

Таблица 2.	Результаты структурных исследований
диафрагмы	на основе волокнистого полисульфона и
асбеста	

Параметры пористой	Полисульфон		Асбест АТ-6	
диафрагмы	Смачивающая жидкость			
	Октан	Вода	Октан	
Толщина, мкм	53	53	400	
Средний радиус пор, нм	653	1156	4775	
Весовая пористость, см <sup>3</sup> / г	0,984	0,984	0,955	
Объемная пористость, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	0,527	0,527	0,575	
Удельная весовая площадь мезо- и макро- пор, м <sup>2</sup> / г	17,8	5,33	26.1	
Удельная весовая площадь микро- пор, м <sup>2</sup> / г	107,4	3,17	22.2	
Общая площадь поверхности на единицу веса, м <sup>2</sup> / г	125,2	8,5	48.3	

\*Сушка образцов диафрагм осуществлялась в течение 2-х ч под вакуумом при T = 80 °C

Структура полисульфоновой диафрагмы имеет достаточно регулярную структуру с характерным размером (диаметр) от 0,2 до 1 мкм и определяется толщиной полимерных волокон и пустотами, образованными их переплетением после прессования. При этом преобладающий размер полностью смачиваемых пор (рабочая жидкость октан) лежит в области 0,2-0,4 мкм. Вместе с тем в структуре диафрагмы имеется около 6 % пор размером 0,08-1 мкм, которые не смачиваются водой (гидрофобные). Напротив, структура диафрагмы на основе хризотил-асбеста не имеет ярко выраженной моноструктуры. Здесь больше наблюдается равномерная неоднородность распределения объема пор по их размерам. При этом крупные поры размером (радиусом) более 10 мкм преобладают в объеме диафрагмы.

На рис. 2 приведены увеличенные изображения структуры исследуемых диафрагм. Видно, что структура образуется переплетением волокон. Если в случае полисульфона это волокна с относительно однотипными размерами, то структура асбестовой диафрагмы образована пучками волокон различного диаметра, а сами пучки состоят из разноразмерных волокон. В случае полисульфоновой диафрагмы это полимерные волокна плоского сечения толщиной менее 0,3 мкм и шириной 1-7 мкм.

На рис. 3 представлены кривые импеданса электролизной ячейки активированных электродов из пористого никеля и диафрагмы на основе волокнистого полисульфона толщиной 100 мкм.

При измерениях импеданса на разомкнутой ячейке информация об омических потерях на диафрагме определяется участком, отсекаемым кривой на оси активной составляющей импеданса Z<sup>°</sup>. На кривых импеданса, снятых при напряжении 1.84 В, на годографах импеданса также появляется электрохимическая составляющая напряжения, вызванная поляризационными потерями на электродах.



Рис. 1. Дифференциальное распределение объема пор по радиусу образцов диафрагмы на основе волокнистого полисульфона (а) и хризотил-асбеста (б). Рабочая жидкость: октан (1), вода (2). σ - угол смачивания для октана σ = 0



Рис.2. Увеличенные изображения структуры диафрагм на основе волокнистого полисульфона (а) и хризотил-асбеста (б)



Рис. 3. Годографы импеданса электролизной ячейки с диафрагмой на основе волокнистого полисульфона (толщина 100 мкм): разомкнутая цепь (a), при напряжении 1.84 В ( $\delta$ ). Температура, °C : 1 - 30; 2 - 70; 3 - 98

На рис. 4 представлена температурная зависимость удельного сопротивления диафрагмы на основе волокнистого полисульфона в 6 М КОН, полученная путем обработки импедансных измерений на разомкнутой цепи (1) и при напряжениях на электролизной ячейке: U=1.84 В (2) и U=2,0 В(3). Как видно, сопротивление диафрагмы зависит от температуры, однако практически не зависит от режима работы электролизной ячейки. Это говорит о том, что газонаполнение диафрагмы не происходит, а отвод генерируемых газов происходит без ограничений через бипористую структуру с тыльной стороны пористого электрода. Измерения омического падения напряжения при электролизе, проведенные на работающей электролизной ячейке с помощью ионопроводящих фитилей, расположенных по обе стороны диафрагмы, показали хорошую сходимость полученных значений с импедансными измерениями омического сопротивления диафрагмы.



0 20 40 60 80 100 120 Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления диафрагмы на основе волокнистого полисульфона (толщина 100 мкм) в 6 МКОН: на разомкнутой цепи (1) и при напряжениях на электролизной ячейке: U=1.84 B (2) и U=2,0 B(3)

Исследуемая диафрагма на основе волокнистого полисульфона (толщина 100 мкм) была испытана в электролизной ячейке в непрерывном режиме работы при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup> и температурах 20 и 90 °С (интервалами). Испытания в течение 4 тысячи часов показали устойчивость ионопроводящих и газоразделительных свойств диафрагмы.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования диафрагмы на основе волокнистого полисульфона показали, она обладает необходимой химической устойчивостью и механической прочностью для работы в фильтпрессных конструкциях щелочных генераторах водорода. Диафрагма на основе прессованных при высоком давлении волокон полисульфона образует регулярную структуру, оптимальную для газоразделения электролизных газов и имеет относительно невысокое ионное сопротивление, которое не изменяется в ходе продолжительных ресурсных испытаний.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВПДК – внутрипористый дисперсный катализатор;

- ЭДБ электродно-диафрагменный блок;
- Z'- активная составляющая импеданса, Ом
- Z``- реактивная составляющая импеданса, Ом
- ЭКП метод эталонной контактной порометрии
- U напряжение, В
- Е потенциал, В
- i плотность тока, А/см<sup>2</sup>
- Т температура, °С
- Д<sub>тах</sub> максимальный радиус пор, мкм
- Р капиллярное давление, Па
- р удельное сопротивление, Ом см

- Кулешов Н.В., Коровин Н.В., Терентьев А.А., Рыжиков А.В. Отечественные электролизеры - необходимая составляющая водородной энергетики в России // Труды Международного Симпозиума по водородной энергетике. М.: Издательство МЭИ, 2006. С.156-163.
- 2. Матлис Кандидатская диссертация.
- 3. http://catalog.akwa.ru/aqua/tkani/
- 4. http://www.webronfiltration.ru
- 5. http://www.porotech.net
- Нефедкин С.И. Физико-химические методы исследований в технологиях водородной энергетики. Курс лекций: учебное пособие. М.: Издательский дом МЭИ, 2008, С 207.

## С.И. Нефедкин<sup>1</sup>, А.С. Богомолова<sup>1</sup>, Н.Г. Седельников<sup>2</sup>, А.М. Фатюшин<sup>2</sup>, О.В. Холичев<sup>1</sup>, С.Ф. Бескоровайный<sup>1</sup>

Московский энергетический институт (технический университет) (1) ГИНАЛМАЗЗОЛОТО, Москва (2)

## РАЗРАБОТКА ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОДНО-ДИАФРАГМЕННЫХ БЛОКОВ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ВОДОРОДА

#### АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследований по разработке электродно-диафрагменных блоков для щелочных генераторов водорода. Использовалась диафрагма на основе волокнистого полисульфона и никелевые пористые электроды, активированные внутрипористым дисперсным катализатором и каталитической чернью, получаемой методом вакуумного напыления. Показано, что такие системы обладают высокой устойчивостью и имеют относительно низкие энергозатраты при получении водорода в щелочных электролизерах плотноупакованной конструкции.

Щелочные электролизеры разложения воды как за рубежом, так и в России остаются основными электролизными установками (ЭУ) для производства водорода высокой чистоты (99,95 %) с производительностью более 1 нм<sup>3</sup>/ч. В настоящее время актуальной задачей является перевод отечественных щелочных электролизеров на новую элементную базу с энергопотреблением 4.0-4.2 кВт·ч/нм<sup>3</sup> H<sub>2</sub> [1]. Такая задача решается в зарубежных аналогах за счет применения электродно-диафрагменных блоков (ЭДБ) с нулевым зазором электроддиафрагма и подбором его эффективных компонентов. ЭДБ составляют основу многоэлементных фильтпрессных конструкций электролизеров щелочного генератора водорода. Они должны надежно функционировать десятки тысяч часов в условиях агрессивного химического воздействия горячих (до 100 °С) растворов концентрированных щелочей, активного кислорода, а также механического давления на разделительную диафрагму со стороны электродов. Уровень требований к используемым материалам здесь существенно выше, чем в случае щелочного электролиза с выносными электродами. Тенденции в развитии технологии изготовления мембрано-электродных блоков (МЭБ) ЭУ с ТПЭ сегодня направлены на снижение толщины (вплоть до 50 мкм) используемых разделительных перегородок. Например, коммерческая мембрана Nafion 125 имеет толщину 125 мкм, а мембрана Nafion NRE212 - всего 51 мкм [2]. Такие мембраны поджимаются в МЭБ к тонким наноструктурированным каталитическим слоям с помощью пористых механически прочных газодиффузионных слоев (в случае топливных элементов) и пористых титановых коллекторов (в случае электролизеров). Такая же тенденция, которая обеспечивает реальное снижение энергозатрат при электролизе, будет наблюдаться и в щелочных ЭУ. Сегодня толщина апроби-

рованной диафрагмы из асбокартона АТ-6 составляет 400 мкм. Она поджимается пористыми (либо сетчатыми) никелевыми электродами, выполняющими роль коллектора тока и коллектора для тыльного отвода генерируемых газов [3-4]. В процессе работы щелочного электролизера диафрагма подвергается не только постоянному механическому давлению со стороны электрода (до 30 бар), но и пульсационному воздействию в момент образования газовой фазы. В этих условиях создаются предпосылки для повреждения диафрагмы, разрушения каталитических композиций, их вымывания из системы и, как следствие, короткого замыкания электродов в сборке ЭДБ. Как показали наши визуальные наблюдения за поверхностью раздела диафрагма АТ-6 – никелевый электрод, в процессе ее длительной работы (до 4 тысяч часов) в плотноупакованной сборке деструктивные повреждения диафрагмы носят локальный характер и сосредоточены в местах краев электрода, а также в точках на поверхности, где наблюдаются максимальные пережатия, вызванные неровностями поверхности в случае использования сетчатых электродов. Деструкция диафрагмы сопровождается изменением цвета поврежденных участков, их размягчением, переносом и концентрированием частиц катализатора в этих зонах. Очевидно, что на этих участках наблюдаются повышенные значения плотности тока, локальные перегревы и соответственно повышенная нагрузка на диафрагму. При длительной работе (более тысячи часов) это приводит к выходу ЭДБ из строя. Даже повреждение одной такой сборки выводит из работы всю многоэлементную фильтпрессную конструкцию ЭУ и требует ее переборки и замены поврежденного элемента. Поэтому требования к механической и химической устойчивости, а также к точности выполнения элементов ЭДБ при использовании тонких диафрагм существенно повышаются. Сегодня внедряются другие, более современные и химически стойкие в концентрированных щелочах диафрагмы на основе термостойких полимеров: фторопласта (стоек до 260 °C), полисульфона (до 120 °С), полифенилен-сульфида (до 160 °С), полипропилена (до 90 °C). Вышеперечисленные полимеры в щелочных диафрагмах обычно смешивают с отсеянными частицами устойчивых оксидов ряда металлов (например, титана, циркония, магния), которые создают необходимую пористую структуру диафрагмы для пропитки ее раствором электролита. Вместе с тем, представляет интерес использование

для этих целей тонких диафрагм на основе волокон полисульфона со структурой, оптимальной для разделения газов при щелочном электролизе. Такие диафрагмы можно получить путем прессования под высоким давлением подобранных по толщине волокон полимера. Поэтому они имеют высокую прочность и не деформируются в плотно сжатых фильтпрессных конструкциях электролизера.

Состав элементов ЭДБ и элементной сборки щелочных электролизеров может быть различным. Например, используют сетчатые электродыкатализаторы с крупной ячейкой (до 1000 мкм). В этом случае толщина асбестовой диафрагмы обычно составляет до 3 мм и при сжатии частично входит в электрод. При таком использовании асбеста из-за механического разрушения диафрагмы плотность тока ограничивается значениями 0,2 -0,25 A/см<sup>2</sup>. При использовании тонких каталитических сеток (ячейка до 50 мкм), контактирующих непосредственно с диафрагмой, для обеспечения отвода газа и их поджатия к диафрагме используются более крупные газоотводящие сетки. Однако испытание таких электролизных ячеек выявил ряд проблем. Так, отпечаток крупной ячейки газоотводящих сеток через тонкую каталитическую сетку за счет сильного поджатия передается на диафрагму, а неравномерность поджатия отдельных участков при длительной работе приводит к появлению вышеотмеченных дефектов и в конечном - итоге к преждевременному разрушению диафрагмы. Такие же проблемы возникают при использовании плотно прижатых к диафрагме просечных сеток. В связи с этим диафрагму необходимо делать с запасом по толщине, что повышает ее ионное сопротивление.

Анализ различных сочетаний электродных и газоотводящих элементов и их механического воздействия на диафрагму при сильном сжатии показал, что только использование пористого электрода с плоской однородной поверхностью, обладающего оптимальным сочетанием крупных и мелких пор, а также необходимой механической прочностью позволяет обеспечить идеальное двухстороннее поджатие диафрагмы и позволяет выполнить ее минимальной толщиной (от 40 мкм и выше).

#### 1. ЗАДАЧА ИССЛЕДОВАНИЯ

Разработка и исследование характеристик электродно-диафрагменных блоков щелочных генераторов водорода на основе тонкой диафрагмы из волокнистого полисульфона и никелевых пористых электродов, активированных новыми катализаторами.

#### 2. ФОРМИРОВАНИЕ ЭДБ

В данной работе в качестве диафрагменного элемента ЭДБ предлагается использовать тонкую диафрагму на основе волокон полисульфона, а в качестве электродов – плотно прижатые к диафрагме бипористые металлокерамические никелевые электроды с нанесенным катализатором. Пористый никелевый электрод в ЭДБ щелочного генератора

водорода одновременно является коллектором для тока, газа и раствора электролита и может быть основой для нанесения катализатора электродных процессов в свободном растворе электролита. Такие никелевые пористые электроды получают методами порошковой металлургии. Структура пористого электрода, оптимальная для работы жидкостногазового газогенерирующего электрода формируется за счет прессования, прокатки и спекания частиц карбонильного никеля (около 5 мкм) и частиц, удаляемого затем порообразователя размером 20-30 мкм. В работах, выполненных на кафедре химии и электрохимической энергетики МЭИ, показано, что удаление газа из пористого электрода осуществляется в основном за счет фильтрации, т.е. повышения внутреннего давления, которое возникает при работе жидкостно-газового электрода в результате образования газовой фазы и пропорционально плотности тока и поляризации электрода. Перепад давления между фронтальной и тыльной стороной пористого электрода, который преодолевает газ при тыльном отводе из электрода, резко снижается при увеличении пористости электрода до значений 0,55-0,6 и затем мало меняется [5]. Поэтому исследуемые электроды имели пористость около 65 % и бипористую структуру для подвода раствора электролита в зону реакции и отвода газов с тыльной стороны электродов. В качестве исходных пористых электродов для нанесения каталитических композиций использовались электроды из карбонильного никеля размером около 5 мкм (70-80 % по массе) и частиц порообразователя размером 20-30 мкм (20-30 % по массе).

После прокатки отсеянных порошков на валках, электроды отжигались в атмосфере водорода. При этом из электрода удалялся порообразователь. Для получения внутрипористых дисперсных катализаторов (ВПДК) использовалась технология кислотного травления пористой никелевой основы из растворов солей металлов, проявляющих каталитическую активность в реакциях выделения кислорода и водорода в щелочных средах [6]. Нанесение катализатора на фронтальную поверхность пористых никелевых подложек осуществлялось методом катодного напыления с использованием магнетронного устройства. Разработанная нами на базе этого метода технология позволяет управлять совершенством и структурой наносимых слоев от квазиаморфного состояния до высокой степени текстурированности. Адгезионная прочность покрытий, получаемых используемым нами методом в сочетании с предварительной ионной очисткой, много больше, чем у пленок, наносимых вакуумным испарением или химическим осаждением. Кроме того, что очень важно, метод магнетронного напыления обладает высокой производительностью.

Скорость напыления составляла (1–3)·10<sup>4</sup> г/минсм<sup>2</sup>. Адгезионная прочность покрытий обеспечивалась высокой энергией конденсирующихся частиц (5-10 эВ). Использовалась специально разработанная методика, позволяющая получать дисперсные каталитические композиции в виде контролируемых по составу и толщине черней благородных металлов.

#### 3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения элементного состава катализатора использовался метод рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL Optim'X фирмы Thermo SCIENTIFIC. Данный прибор укомплектован рентгеновской трубкой мощностью 50 Вт с Rh-анодом, гониометром SmartGonio и использовался с программным обеспечением OXSAS 1.1 [7]. Элементный состав поверхности электродов на глубину до 1 мкм проводился на рентгеновском анализаторе в составе Magix фирмы Philips (Голландия) и анализаторе энергетических спектров фирмы Bruker.

Для проведения электрохимических исследований катализаторов использовался потенциостат с опцией измерения импеданса «PARSTAT 2273» фирмы PAR (США). Импеданс снимался в диапазоне частот 100 МГц до 100 кГц [9].

Для определения распределения пор по радиусам элементов ЭДБ, а также соотношения гидрофильных и гидрофобных пор использовался метод эталонной контактной порометрии и автоматический порозиметр «Porotech» фирмы Porotech (Канада), позволяющий получать порограммы дисперсных образцов в диапазоне 1 нм - 3 мкм [8]. Для получения изображений каталитических композиций применялся настольный электронный сканирующий микроскоп ТМ-1000 фирмы Hitachi и растровый электронный микроскоп JSM-6390LA фирмы Jeol (Япония). Для проведения элементного анализа образцов в точке наблюдения растрового электронного микроскопа использовался анализатор фирмы Bruker.

Каталитическая активность электродов определялась путем снятия поляризационных кривых в 6М КОН в термостатированной ячейке на стенде, описанном в [6]. В качестве вспомогательного электрода использовалась никелевая фольга, в качестве электрода сравнения – окисно-ртутный электрод.

Истинная поверхность пористых электродов с каталитическими покрытиями определялась по методу Брунауера, Эммета и Теллера (БЭТ) на быстродействующем анализаторе сорбции газов NOVA 1000 фирмы Quantachrome instruments (США). В качестве адсорбата использовали особо чистый азот. Для определения распределения радиуса пор катализатора по объему в интервале 1-100 нм использовали изотерму десорбции азота. Для этого применялась система обработки данных NOVA по методу ВЈН (Barrett, Joyner и Halenda). Элементный состав поверхности никелевых электродов на глубину до 1 мкм проводился на рентгеновском анализаторе в составе Magix фирмы Philips (Голландия).

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифференциальные порограммы, полученные методом эталонной контактной порометрии на октане, для исходного образца пористого никелевого электрода (кривая *1*) и электродов, активированных катализаторами и проявляющих наибольшую активность в реакциях выделения кислорода (кривая *2*) и водорода (кривая *3*).



Рис. 1. Дифференциальные порограммы бипористого никелевого электрода: исходный образец (1); после нанесения внутрипористого дисперсного катализатора (2); после нанесения платино-иридиевой черни (3) на фронтальную поверхность пористого электрода

Как видно из рисунка, исходный образец имеет бипористую структуру (рис. 1,*a*, кривая *1*). Крупные поры, образованные порообразователем, имеют характерный размер 20-30 мкм. Более мелкие поры в крупнопористой структуре электрода образованы пустотами между частицами карбонильного никеля и имеют размер 1-5 мкм. После нанесения внутрипористого дисперсного катализатора (ВПДК) в структуре электрода появляются нанопоры размером до 2 нм (рис. 1,6, кривая 2). Такие же поры были обнаружены ранее независимым методом по низкотемпературной изотерме десорбции азота и системой обработки данных по методу ВЈН [6]. Появление наноструктуры видно из рис. 2, на котором представлены увеличенные изображения исходного электрода (рис.2-а) и электрода после нанесения ВПДК (рис. 2,б).

Следует отметить, что прототип ВПДК – скелетный катализатор никеля Ренея вводится в шихту пористого электрода еще на стадии формирования электрода в виде высокодисперсного порошка (обычно 400 – 800 нм), размер пор в которых составляет 2–12 нм при удельной поверхности до

 S3400 15.0kV 10.9mm x20.0k SE 4/4/2008 17:07
 2.00um

 S
 S

а

Рис. 2. Увеличенные в 20 тысяч раз изображения исходного пористого никелевого электрода (a) и электрода после нанесения ВПДК ( $\delta$ )

100 м<sup>2</sup>/г. В нашем случае также синтезируются частицы никеля наноразмера, однако, они группируются на внутренней поверхности крупных пор никелевого пористого электрода в виде тонкого слоя, а не в объемных агломератах, которые при работе электрода вымываются из него.

Поэтому удельная поверхность катализатора в этом случае составляет  $1-2 \text{ m}^2/\text{г}$ , что примерно в 5 раз меньше, чем у электрода с 19 %-ной добавкой порошка никеля Ренея в пористый электрод. Показано, что ВПДК не деградирует при работе электрода, а по активности не отличается от электродов с катализатором на основе Никеля Ренея [6].

Изучение элементного состава в ходе приготовления ВПДК показало, что после обработки в кислом растворе AlCl<sub>3</sub> на поверхности частиц снижается доля никеля, появляется алюминий, кислород и хлор. Очевидно, что на поверхности появляется высокодисперсный осадок гидроокиси алюминия и хлорид никеля. После термообработки данного образца в восстановительной атмосфере доля кислорода снижается, а алюминия возрастает. Это говорит о том, что гидроокись алюминия дегидрируется с образованием оксида алюминия с меньшей степенью окисления. Вероятно, образуется устойчивый оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вместе с тем хлор уходит с поверхности за счет восстановления хлорида никеля. При этом удельная поверхность катализатора не снижается, а наночастицы никелевого катализатора закреплены на прочном оксиде алюминия.





Рис. 3. Увеличенные в 12 000 раз (*a*) и в 30 000 раз (*б*) изображения платина-иридиевой каталитической черни  $(0,36 \text{ мг/cm}^2)$  на поверхности частиц карбонильного никеля бипористого никелевого электрода

Для катода щелочного электролизера наиболее активным катализатором показала себя платиноиридиевая чернь, нанесенная методом магнетронного напыления в вакууме на фронтальной поверхности исходного пористого образца. На рис. 3 представлены увеличенные изображения платиноиридиевой каталитической черни. Как видно, на достаточно гладкой частице карбонильного никеля (рис. 2, *a*) появляется каталитическая «шуба» в виде структуры кораллов с веточками из каталитических образований. Характерной особенностью данной структуры является черный матовый цвет поверхности. Кроме того, структура более мелких пор в крупнопористой структуре снижается за счет осаждения каталитического осадка на поверхности частиц карбонильного никеля, а на теле каталитической «шубы» появляется другая наноструктура, в которой преобладают поры диаметром около 10 нм (рис. 1, кривая 3).

Результаты измерений элементного состава катализатора, напыленного на гладкую поверхность контрольного образца (ситалловую подложку) показал, что он состоит примерно из 75 % платины и 20 % иридия. Остальные элементы находятся в следовых количествах, и максимальное содержание одного из них не превышает 0.739 %. Удельное содержание катализатора на подложке составляет 0,36 мг/см<sup>2</sup>. Данная каталитическая композиция проявляет активность в реакции выделения кислорода в щелочном растворе электролита.

Вольт-амперная характеристика электролизной ячейки при различных температурах с наиболее активными электродами, а также составляющие поляризационного напряжения, представлены на рис. 4. Составляющие поляризующего напряжения получали с помощью ионопроводящих фитилей, расположенных между диафрагмой и электродами, а также путем измерения годографа импеданса на электролизной ячейке под током (рис. 5).

В последнем случае омический эквивалент электрохимической составляющей поляризацион-ного напряжения определялся как отрезок отсекаемый дугой годографа импеданса на оси его активной составляющей Z'. Как видно, омическая составляющая напряжения электролизной ячейки составляет около 10 % от электрохимической поляризационной составляющей.

Напряжение на электролизной ячейке при 98 °C и плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup> составляет 1,68 В, что соответствует энергопотреблению 4 кВт ч/нм<sup>3</sup>Н<sub>2</sub>. Следует отметить, что существуют резервы для снижения напряжения электролиза за счет повышения температуры до 120 °C, повышения активности катализаторов и более эффективной организации транспортных потоков ЭДБ. Определение составляющих напряжения электролизной ячейки хорошо совпадают с результатами импедансных измерений. Как видно из рис. 5, температура оказывает более значительное влияние на поляризационные потери на электродах, чем на омические потери на диафрагме.

Исследование чистоты электролизных газов показало, что содержание кислорода в водороде было ниже 0,01 % об., что говорит о хороших газоразделительных качествах исследуемой диафрагмы и правильной организации массообменных процессов в электродно-диафрагменном блоке при щелочном электролизе воды. Таким образом, можно рекомендовать следующие размерные характеристики основных элементов сборки ЭДБ - биполярная пластина щелочного электролизера (табл). Электролизная ячейка с электродами, указанными на рис. 5, испытывалась в течение 4 тыс. часов в режиме непрерывной работы при токе 0,3  $A/cm^2$  в режиме попеременной работы при температурах 20 °C и 90 °C. Напряжение на ячейке повышалось в среднем со скоростью на 0,05 мВ/ч.



Рис. 4. Вольт-амперная характеристика щелочной электролизной ячейки U (1), потенциал анода Ea (отн. Hg/HgO) (2), потенциал катода -Ek (3) и омическая поляризация Еом (4) при температуре 98 °C в 6 М растворе КОН. Анод - ВПДК, катод платино-иридиевая чернь (0,36 мг/см<sup>2</sup>). Диафрагма – волокнистый полисульфон (100 мкм)

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования по разработке электродно-диафрагменных блоков для щелочных генераторов водорода показали, что ЭДБ на основе активированных пористых никелевых электродов и диафрагмы из волокнистого полисульфона обладают высокой устойчивостью и позволяют получать водород с энергозатратами 4.0-4.2 кВт-ч/нм<sup>3</sup> H<sub>2</sub> в щелочных электролизерах плотноупакованной конструкции.



Рис. 5. Годографы импеданса щелочной электролизной ячейки, полученные при температурах, °C: 1 - 30, 2 - 70, 3 - 98; при напряжении на ячейке, В: a - 1.84,  $\delta - 2.0$ . Электроды - активированный пористый никель; анод – ВПДК; катод – платино-иридиевая чернь (0,36 мг/см<sup>2</sup>). Диафрагма – волокнистый полисульфон (100 мкм)

Таблица Рекомендуемые размеры элементов ЭДБ щелочного генератора водорода

Элемент ЭДБ	Размер, мкм
Характерный размер пор диафрагмы	Менее 1
Толщина диафрагмы	до 100
Характерный размер частиц порообразователя пористого электрода, формирующего каналы отвода газов из зоны реакции	20-30
Характерный размер частиц пористого электрода, формирующего каналы подвода электролита в зону реакции	4-6
Характерный размер частиц катализатора на поверхности пористого электрода	0,002-0,01
Толщина пористого никелевого электрода	300-1000
Газоотводящие каналы биполярной гофрированной платины:	
высота	1000-2000
ширина	1000-2000

### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВПДК – внутрипористый дисперсный катализатор МЭБ – мембрано-электродный блок

- ЭУ электрохимическая энергоустановка
- ТПЭ твердый полимерный электролит
- БЭТ метод низкотемпературной адсорбции азота
- ЭДБ электродно-диафрагменный блок
- Z' активная составляющая импеданса, Ом
- Z`` реактивная составляющая импеданса, Ом
- U напряжение, В
- Т температура, °С
- $\rho$  удельное сопротивление, Ом см
- і плотность тока, А/см<sup>2</sup>

- 1. Кулешов Н.В. Коровин Н.В., Терентьев А.А, Рыжиков А.В. Отечественные электролизеры - необходимая составляющая водородной энергетики в России // Труды Международного симпозиума по водородной энергетике. М.: Издательство МЭИ, 2006. С. 156-163.
- 2. http://www.fuelcellstore.com

- 3. Нефедкин С.И., Волкова О.Г., Уварова Е.С., Бескоровайный С.Ф. Разработка каталитических сеток для щелочных генераторов водорода // Альтернативная энергетика и экология. ISJAEE 2006. № 8. С. 42-43.
- 4. Ворончихина Ю.В., Нефёдкин С.И. Изучение распределения потерь на щелочной электролизной ячейке при введении Со катализатора на никелевый электрод // Труды Международного Симпозиума по водородной энергетике. М.: Издательство МЭИ, 2006. С.196-200.
- 5. Коровин Н.В., Панич Р.У. Газосодержание пористых жидкостно-газовых электродов // Доклады научнотехнической конференции МЭИ. 1967 г. С.77-85.
- 6. Разработка внутрипористых дисперсных катализаторов (ВПДК) / С.И. Нефедкин, О.Г. Волкова, Е.С. Уварова, и др. // Труды Второго Международного симпозиума по водородной энергетике. Москва, М.: Издательство МЭИ, 2007 С. 278-283
- 7. www.thermotechno.ru.
- 8. www.porotech.net.
- 9. Нефедкин С.И. Физико-химические методы исследований в технологиях водородной энергетики. М.: Издательский дом МЭИ, 2008. С. 207.
Д.И. Словецкий, Е.М. Чистов

Ордена Трудового Красного Знамени Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН РФ, г. Москва, Ленинский проспект, 29

# КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗОВ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕМБРАНАМИ ИЗ ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

## АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследования кинетики реакций диспропорционирования СО и CO2+H2↔ CO +H<sub>2</sub>O на поверхности образцов сплавов серии В и ряда конструкционных материалов, используемых в конструкциях мембранных аппаратов в широком диапазоне рабочих параметров температуры – 573 – 973 К и длительности контактов 1-500 с. Показано, что активности сплавов серий B1-3 в первой реакции не зависят от длительности контактов и расхода газа СО и существенно ниже активности двухкомпонентных сплавов PdRu и PdNi. Образование пироуглерода на их поверхности отсутствует.

Скорости прямой и обратной стадий второй реакции на мембранных сплавах и конструкционных материалах имеют 2-й кинетический порядок и варьируются в более широких пределах. На ряде конструкционных материалов (Cu, Al) сажеобразование практически отсутствует, а на сталях, никеле и нихроме оно настолько велико, что практически блокирует поверхность образцов и исключает их применение в мембранных аппаратах.

Приведены удельные скорости, константы равновесия и энергии активации для всех реакций и образцов. Они необходимы для оптимизации конструкций и режимов работы мембранных аппаратов.

#### 1. УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Установка (рис. 1) включала проточный цилиндрический реактор (1) из плавленого кварца с внутренним диаметром 1.03.10<sup>-2</sup>м и длиной 0.70 м, обогреваемый электрическим нагревателем (2), блок измерения и поддержания температуры реактора (3), газовые расходомеры (4), мановакууметр (5), хроматограф ЛХМ 8МД (6,7), баллоны, снабженные редукторами: с аргоном марки ОСЧ (8), с предварительно составленной смесью углекислого газа с водородом (9), а также с гелием марки ОСЧ (10), патрон с селикагелем для осушки рабочей смеси (11), вентиль для регулировки расхода смеси (12), установленный в линии подачи газов перед входом в реактор при открытом вентиле (13), запорные вентили (13-18) и нагреваемые магистрали подвода газов к реактору и их отвода из реактора, изготовленные из медных трубок [1,2]. Газ после реактора и расходомера подавали в горелку (19) и сжигали в потоке воздуха и водорода.

Состав газовых смесей определяли с помощью хроматографа (6) с регистрацией и обработкой хроматограмм на компьютере (7) по программе «ЭКОХРОМ» при открытых вентилях (16-18) на



Рис. 1. Экспериментальная установка

входе и (14-16) на выходе из реактора. В качестве газа-носителя в хроматографе использовали гелий марки ОСЧ (10) с расходом 1 л/ч. В колонках сорбентами служили паропак и цеолит NaX, длина колонок – 2 м, температура колонок – 70 °C, объем пробы 0.5 мл - 5 мл, ток моста – 160 мА. Калибровку хроматографа проводили продувкой газов и их калибровочных смесей при той же температуре колонок и атмосферном давлении с регистрацией площади пиков и определением чувствительности к разным газам на обеих колонках. Для прокачки газовой смеси через реактор и хроматограф ее подавали под небольшим давлением - *p*=0.105 МПа. Это давление обеспечивало также и отсутствие натекания воздуха в реактор при проведении экспериментов. СО получали разложением муравьиной кислоты по методу [2,3] в присутствии фосфорной кислоты (Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>) с химической очисткой газа и его осушкой на пятиокиси фосфора при температуре 193 К и подавали непосредственно в вентиль (12). Перед загрузкой реактор прогревали до температуры 873 К и продували осушенным потоком СО с расходом 0.003 моль/ч. При этом на выходе из реактора измеренные концентрации продуктов (СО2) при площади поверхности кварцевых стенок 0.0227 м<sup>2</sup> не превышали 0.01об %. Измеряли концентрации примесей  $H_2O$ ,  $O_2$  и N2, составлявшие менее 0.001 об % и не влиявшие на побочные реакции

 $CO+H_2O \rightarrow CO2 +H_2$  и  $CO + O_2 \rightarrow CO_2$  (I).

Реактор по очереди заполняли образцами мембранных сплавов состава (в вес %): B1- Pd-15.6Ag-3.06Au-0.6Pt-0.6Ru-0.24Al; B2- Pd-15Ag-1.5In-0.5; B3-1- Pd-15Ag-1.5In-0.2Y- 0.5 W; B3-2- Pd-15Ag-1.5In-0.2Y-0.5 Ta; B3-3- Pd-15Ag-1.5In-0.2Y-0.5Nb; ВЗ-4- Pd-15Ag-1.5In-0.2Y- 0.5Мо в виде пучков отрезков капиллярных трубок (В1) диаметром 2.5 · 10<sup>-3</sup> м с толщиной стенки 120.10-3 м, проволоки диаметром 0.5·10<sup>-3</sup> м (В2-В3) и конструкционных материалов: Ст-3, припоев ПСР-72, ПСр-37 в виде стружек, стали Х18Н10Т5, нихром - проволоки диаметром (3-0.8)·10<sup>-3</sup> м, меди М1, латуни-63 и алюминия – в виде отрезков фольг. После этого начинали эксперименты по изучению кинетики реакции диспропорционирования в широком диапазоне параметров: *T*=573-925 К и расходов газа (0.0022-0.067 моль/ч) с использованием колонок с паропаком и гелием в качестве газа-носителя с целью определения малых концентраций СО2. В ходе экспериментов по хроматограммам рассчитывали концентрации Ссо2 и  $C_{CO}$  на выходе из реактора. В измеренные значения концентрации СО<sub>2</sub> вводили поправку на образование СО2 на поверхности стенок кварцевого реактора. По уточненным значениям концентрации ССО2. и измеренным значениям расхода СО рассчитывали удельную скорость реакции (I) на исследуемом мембранном палладиевом сплаве:

 $W_{\rm p}(T, \tau) = \{C_{\rm CO2}(T, \tau) Q_{\rm CO}(T, \tau)\}/S_{\rm ofp}, (1)$ (концентрацию молекул  $C_{\rm CO2}$  надо подставлять во все формулы в мольных долях). Погрешность рассчитанных абсолютных значений  $\Delta W_{\rm p}/W_{\rm p}$  составляла  $\pm 20$ %, а относительных при  $S_{\rm ofp} = {\rm const} - \pm 10$ %. Условную длительность контакта газа ( $\tau$ ) с поверхностью образцов сплавов при постоянных загрузке, температуре и давлении рассчитывали по формуле:

$$\tau = (V_{\rm p} - V_{\rm obp}) / \{Q_{\rm CO} (p_0/p)(T/T_0)\} (2)$$

с погрешностью  $\pm$  8.5 %. При постоянной длине ( $L_p$ ) активной зоны реактора ( $V_p - V_{o\delta p}$ ) = const и длительность контакта обратно пропорциональна расходу газа.

После измерения зависимости концентрации  $CO_2$  от расхода CO при T=873 К варьировали температуру реактора при постоянном расходе CO и проводили измерения зависимости концентрации  $CO_2$  в потоке на выходе из реактора и скорости реакции от температуры. По окончании измерений на первом образце проводили регенерацию осушителя CO на выходе из реактора (I), загружали следующий образец и повторяли цикл описанных выше измерений и расчетов по очереди на остальных образцах.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ 2.1. ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ 2CO→ CO2 + C

Измеренные концентрации  $C_{CO2}$  на выходе из реактора в зависимости от длительности контакта приведены на рис. 2 для мембранных сплавов и на рис. 3, 4 для ряда конструкционных материалов. Для всех мембранных сплавов кроме ВЗ-2 они растут прямо пропорционально длительности контакта. Поэтому рассчитанные удельные скорости реакции не зависят от расхода газа и длительности контакта (табл. 1).



Рис. 2 Зависимость концентрации  $C_{CO2}$  от условной длительности контакта с поверхностью образцов сплавов l– B3-2; 2 – B3-1; 3 – B2; 4 – B1; 5 – B3-3; 6 – B3-4. Точки эксперимент, линии – результаты расчетов кинетических кривых  $C_{CO}(t)$  методом конечных разностей при  $\tau(0)$ = t (0)

В таблице порядок расположения образцов соответствует увеличению скорости реакции. Для сплава ВЗ-2 и всех исследованных конструкционных материалов кроме кварца и пирекса, напротив, имеет место зависимость скорости реакции от длительности контакта. Анализ состояния поверхности образцов после выдержки их в потоке СО от 12 до 25 ч показал наличие на образце сплава ВЗ-2 фиолетовой полимерной пленки, слабо связанной с поверхностью, а на образцах сталей Ст-3, Х18Н10Т5, никеля, ПСР-72 – отложений пироуглерода, настолько прочно связанных с поверхностью, что их нельзя было удалить обдувом воздухом, химическими средствами и с трудом удаляли только механическим путем. Эти отложения блокируют поверхность образцов, замедляя скорость реакции. Поэтому приведенные в табл. 1 значения скорости реакции для этих материалов определены при минимальной длительности контактов. Кроме того, испытания образцов пирекса, кварца и припоев (например? ПМФ8) в горячих зонах приводило к отравлению поверхности мембран кристаллами окиси кремния, цинком и фосфором. Вне сомнения, полимерные пленки и другие твердые продукты реакций и прежде всего пироуглерод будут блокировать проверхность, снижая проницаемость мембран и длительность эксплуатации мембранных аппаратов. Вид зависимостей удельной скорости реакции для образцов всех конструкционных материалов от температуры кардинально менялся при выдержке образцов в потоке СО в течение 17-23 ч, после чего стабилизировался.

Изменения были вызваны адсорбцией СО с образованием карбонилов металлов, что приводило к уменьшению скоростей реакций. По стабилизированным зависимостям определяли энергии активации реакции диспропорционирования в координатах уравнения Аррениуса, приведенные в табл. 2.



Рис. 3. Зависимость концентрации  $C_{CO2}$  от условной длительности контакта с поверхностью образцов: 1 – алюминий: 2 – медь; 3 – припой ПС; 4 – латунь. Точки – эксперимент, линии – результаты расчетов кинетических кривых  $C_{CO}(t)$  методом конечных разностей при  $\tau(0)=t(0)$ 



Рис. 4. Зависимость концентрации C<sub>CO2</sub> от условной длительности контакта с поверхностью образцов: *I* – X18H10T5; *2* – никеля; *3* – Стали Ст-3

Таблица 1. Удельные скорости реакции диспропорционирования СО при T=873 К, p=0.105 МПа

Материал образцов	Кварц	B1	B3-4	B3-3	B3-1
<i>W</i> p,10 <sup>-3</sup> моль/ч.м <sup>2</sup>	0.13	1.6	3.0	4.0	13
Материал образцов	B2	B3-2	Cu	Л-63	Пирекс
<i>W</i> p,10 <sup>-3</sup> моль/ч.м <sup>2</sup>	16	30	2.4	29	13
Материал образцов	Al	Ni	ПСр-72	Ст-3	X18H1T
<i>W</i> p,10 <sup>-3</sup> моль/ч.м <sup>2</sup>	3.9	24	140	920	59

Для образцов мембранных сплавов отклонения точек от прямых линий во всем исследованном диапазоне температур 573-925 К не выходили за пределы погрешностей. Для образцов сталей Ст-3, X18H10T5 и припоя ПСр-72 зависимости не описывались прямыми линиями, а проходили через максимумы при T= 811, 788 и 773 К соответственно, а после максимума удовлетворительно ложились на прямые линии, отвечающие приведенным в табл. 2 энергиям активации.

Эксперименты показали, что образование атомарного углерода в реакции диспропорционирования СО на всех исследованных мембранных палладиевых сплавах кроме ВЗ-2 не приводит к образованию на их поверхности отложений кокса или сажи, способных привести к снижению скорости реакции при длительности контакта до 200 с и суммарном времени экспозиции до 12 ч.

Анализ полученных экспериментальных данных привел к выводу, что это обусловлено рекомбинацией атомов углерода, адсорбированных на активных поверхностных центрах  $s_2$ , представляющих собой части активных центров  $s_2$ , ответственных за

*Таблица 2.* Энергия активации реакции диспропорционирования СО (I) на поверхности мембранных сплавов [1] и конструкционных материалов

Материал образцов	B1	B3-4	B3-3	B3-1		B2	B3-2	PdRu	PdNi
Еа, кДж/моль	49.2	46.2	87.2	95		46.7	15	18	9
$\Delta$ <i>E</i> a,/ <i>E</i> a, %	±2	±1.7	±2.5	±2.5		±3	±1.7	±15	±10
Материал образцов	Cu	Л-63	Al	Ni		Ст-3		X18H10T	ПСр -72
Еа, кДж/моль	79.6	19.2	79.2	75.3	49.5	38	143	38	143
$\Delta T, K$	573-873	690-873	573-873	540-769	713-816	529-658	656-725	525-656	655-714
$\Delta$ Ea,/ Ea, %	±5	±5	±3	±3		±3		±10	±5

диссоциативную адсорбцию молекул СО. Рекомбинация приводит к образованию возбужденных молекул углерода Cn\* (n=2-8). Энергии внутреннего возбуждения этих молекул достаточно для разрыва связей атомов с центрами и десорбции молекул в газовый поток, который уносит их в ходе реакции. В случае сплава B3-2, содержащего добавку Та, при диссоциативной адсорбции молекул СО образуются адсорбционные коплексы  $Cs_2 = TaC$ , обладающие наибольшей энергией связи по сравнению со всеми другими добавками. Молекулы  $C_2^*$  обладают недостаточной внутренней энергией и остаются частично на поверхности. На них происходит адсорбция последующих молекул СО, приводящая к полимеризации. Предложенный на основании полученных экспериментальных и литературных данных механизм реакции диспропорционирования удовлетворительно описывает эксперименты.

#### 2.2. РЕАКЦИИ CO2+H2 $\leftrightarrow$ CO + H<sub>2</sub>O (II)

Удельная скорость прямой реакции образования продуктов реакции II при *T*=873*К* максимальна для всех сплавов при минимальном времени контакта, соответствующем максимальному расходу исходной смеси газов - то есть на начальных участках кинетических кривых, при которых концентрация молекул продуктов минимальна.

Она монотонно падает по мере уменьшения расхода смеси на входе в активную зону реактора, приводящего к росту концентрации продуктов вплоть до выхода кинетических кривых на насыщение (рис. 5—7). Максимальные значения удельных скоростей прямой реакции, определенные на начальных участках кривых при T = 873 К, приведены в табл. 3. Они монотонно уменьшаются по мере снижения расхода смеси



Рис. 5 Зависимость концентрации продуктов реакции II Ссо =  $C_{H2O}$  от условной длительности контакта смеси при T = 873 K, p = 0.105 МПа с поверхностью образцов сплавов:ВЗ-2 (1); ВЗ-4 (2); ВЗ-3 (3); ВЗ-1 (4); В2 (5); В1(6). Точки - эксперимент, линии – результаты расчетов кинетических кривых  $C_{CO}$  (*t*) методом конечных разностей при  $\tau(0)$ = t (0)

Предпринятый нами анализ форм кинетических кривых мембранных сплавов и конструкционных материалов и изменений удельной скорости реакции показал, что насыщение кинетически кривых обусловлено протеканием обратной реакции – реакции водяного пара, а не ингибированием прямой реакции ее продуктами [4].



Рис. 6. Кинетические кривые образования продуктов реакции II  $C_{CO}=C_{H2O}$  на образцах меди (1); стали X18H10T5 (2); нихрома (3); никеля (4) и стали Ст-3 (5)



Рис. 7. Кинетические кривые образования продуктов реакции II  $C_{CO}=C_{H2O}$  на образцах алюминия (1), припоя ПСр-72 (2), сажи СКТ (3) и припоя ПСр-37 (4)

На начальных участках были определены удельные скорости прямой реакции, а на участках насыщения – константы равновесия прямой и обратной реакций (табл. 3, 4). На этой основе проведены расчеты в предположениях первых кинетических порядков реакций по концентрациям реагентов и продуктов (n<sub>i</sub>=1, i=1-4) и постоянства коэффициентов скорости реакции по длине реактора (линии на рис. 5) в пределах погрешностей совпали экспериментальными данными (точки).

Аналогичный вид имеют и кинетические кривые реакций на образцах конструкционных материалов.

Материал образ- цов	$\frac{\text{Kei}^{-1} = C_{\text{CO2}}C_{\text{H2}}(t_{\text{max}})}{C_{\text{CO}}C_{\text{H2O}}(t_{\text{max}})}$	$k_1 N_e, 10^{-4}$ моль/ч·м <sup>2</sup>	Kei= $C_{CO}C_{H2O}(t_{max})$ / $C_{CO2}C_{H2}(t_{max})$	<i>k</i> - <sub>1</sub> <i>N</i> <sub>e</sub> , 10 <sup>-4</sup> моль/ч·м <sup>2</sup>	$(\kappa_{\rm VII} / \kappa_{\rm IX})^*$
1	2	3	4	5	6
B1	30	1.37	0.033	41.1	12.1
B2	81	21.9	0.0123	1776	32.3
B3-1	55.2	11.4	0.0181	629	22.0
B3-2	44.2	21.3	0.0226	941	17.6
B3-3	52.7	12.6	0.0189	664	21.0
B3-4	46.4	14.4	0.0216	668	18.5
X18H10T5	73	15	0.0137	38	29
Ст-3	-	292	-	734	-
Ni		117	-	294	-
Нихром	46	23	0.021	58	19
Cu M1	-	0.86	-	2.2	-
ПСр-72	107	94	0.009	236	44
ПСр-37	27	27	0.037	68	11
СКТ	67	1.7	0.015	4.3	27
Ктд	2.51	-	0.3980 [6]	-	-

*Таблица 3.* Константы равновесия Кеі и произведения коэффициентов скорости прямой ( $k_1N_e$ ,) и обратной ( $k_1N_e$ ) реакций CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>  $\leftrightarrow$  CO + H<sub>2</sub>O на концентрацию поверхностных центров (*Ne*), активных в реакциях на исследованных мембранных сплавах при *T*=873 K, *p*= 0.105 МПа

\* к<sub>VII</sub> / к<sub>IX</sub> – отношение коэффициентов скорости адсорбции молекул воды и водорода на одних и тех же поверхностных центрах, активных в реакциях II.

Таблица 4. Энергии активации прямой (Ea <sup>(1)</sup> ) и обратной (Ea <sup>(-1)</sup> ) реакций CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> ↔ CO+H <sub>2</sub> O на ме	M-
бранных палладиевых сплавах и конструкционных материалах при Т=740- 945 К, p= 0.105 МПа	

Материал образцов	$Ea^{(1)}/R, 10^3$	<i>E</i> a <sup>(1)</sup> , кДж/моль	$Ea^{(-1)}/R$ , 10 <sup>3</sup>	Ea <sup>(-1)</sup> , кДж/моль	$\Delta Ea/Ea$ , %	$\Delta T, K$
B1	11.1	92.5	1.80	15	±4	804-903
B2	14.5	121	5.20	43.3	± 5	829-903
B3-1	13.5	113	4.20	35	±5	806-882
B3-2	13.6	113	4.30	36	±5	826-942
B3-3	14.8	123	5.50	45.8	±5	825-904
B3-4	10.0	83	0.70	5.8	±4	741-895
Ст-3	8.77	64.6	-	-	±10	634-675
X18H10T5	19.6	163	10.3	85.8		806-877
Ni	4.3	35.8	-	-	±5	722-877
INI	10.14	84.2	0.84	7.0	±3	650-720
Нихром	6.9	57.5	-	-	±5	740-873
Cu M1	19	158	9.7	80.8	±5	780-873
ПСр-72	7.2	60	-	-	±10	695-873
ПСр 27	1.86	15.5	-	-	±5	700-787
ncp-s/	1.76	42.5	-	-	±5	790-873

Энергии активации, определенные по зависимостям от температуры значений удельной скорости прямой реакции приведены в табл. 4.

Результаты расчетов в предположении всех других возможных вариантов ( $n_i=0,1,-1,, i=1-4$ ) отличались от экспериментальных точек до 30 - 100 %.

Таким образом, предложенные механизмы реакции диспропорционирования СО и прямой и обратной реакций II удовлетворительно описывают результаты экспериментов. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации процессов мембранной очистки водорода и извлечения чистого водорода из синтез газов конверсии углеводордов и ликвидации сажеобразования [1-6].

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

Q –расход газа и газовой смеси, моль/ч, моль/ч м<sup>2</sup> L- длина, м

- *N* концентрация частиц и активных центров, м<sup>-3</sup>
- C концентрация атомов и молекул, об %, мольная доля p давление газа, МПа

S-площади поперечного сечения и поверхности образцов, м $^2$ 

s<sub>1</sub>,s<sub>2</sub> - активные поверхностные центры обратимой и необратимой (диссоциативной) адсорбции

Т-температура, К

V-объем, м<sup>3</sup>

*W*- скорость реакции, моль/ч·м<sup>2</sup>

Индексы

і-сорт частиц

0- параметры стандартного состояния газов и газовых смесей

- обр индексы параметров образцов
- см параметры газовой смеси и образцов материалов
- тд термодинамически равновесные величины

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Словецкий Д.И., Чистов Е.М. Каталитические процессы на мембранных сплавах. І. Диспропорционирование СО // Кинетика и катализ (В печати 2009 г.).
- Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963. С. 44-45, 238-242.
- 3. Кошель В.И., Добрадин А.А., Чистов Е.М. Вести академии наук БССР (серия физико-энергетических наук). Минск, 1983. №3. с.102-107.
- 4. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия, 1987.С.74. С.102.
- Словецкий Д.И., Чистов Е.М. Каталитические процессы на мембранных сплавах.II. Реакции CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>↔ CO+ +H<sub>2</sub>O // Кинетика и катализ (В печати 2009г.).
- 6. Мембранная очистка водорода в водородной энергетике // Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина и др. Труды II Международного симпозиума по водородной энергетике М.: Изд-во МЭИ. 2007. С.120-124.

## С.О. Степенко, Н.А. Уманская

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия

# ИНДУЦИРОВАННЫЕ ВОДОРОДОМ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ФОЛЬГАХ СПЛАВА Рd-8.3AT.%Y

#### АННОТАЦИЯ

Методом рентгеновской дифракции проведено изучение характера фазовых превращений в фольге сплава Pd-8.3 ат.%У после трехкратного насыщения ее водородом в процессе длительной релаксации. По анализу периода решетки, величин упругих напряжений и изменению интегральной интенсивности установлено существенное увеличение диффузионной подвижности атомов иттрия в матрице сплава при высокой концентрации в ней водорода и вакансий. Впервые установлен распад твердого раствора Pd-8.3ат.%У на фазу Pd<sub>7</sub>Y-H и  $\alpha$ -твердый раствор Pd-8ат.%Y-H. При выходе водорода из фазы Pd<sub>7</sub>Y-H впервые наблюдали ее распад с образованием фазы Pd<sub>3</sub>Y.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одна из актуальных задач водородной энергетики – выяснение влияния водорода на различные эксплуатационные характеристики систем металлводород. Данное обстоятельство связано с тем, что ведутся активные поиски материалов для фильтрации и получения особо чистого водорода. Кроме того, проблема поведения систем металл-водороддефекты – одна из наиболее ключевых для физики водородсодержащих систем, решение которой имеет определяющее значение для прогнозирования поведения открытых твердотельных систем в процессе длительной эксплуатации и создания новых перспективных материалов для водородной энергетики.

Для получения особо чистого водорода из газовых смесей одними из перспективных являются сплавы палладия с редкоземельными металлами, а именно система Pd-Y, способность которой поглощать водород в некотором интервале концентраций иттрия в 2-3 раза выше, чем у сплавов системы Pd-Ag и B1, используемых в промышленности в настоящее время. Кроме того, легирование палладия атомами иттрия увеличивает прочностные характеристики сплавов, в результате чего следует ожидать повышения срока эксплуатации водородных мембран для этой системы.

В связи с вышесказанным ясно, что актуальным является изучение структурных и фазовых изменений, происходящих в мембранах как в процессе их работы, так и в процессе релаксации, когда они «отдыхают», поскольку изменение структурных и фазовых характеристик будет влиять не только на механическую прочность, но и на водородопроницаемость мембран.

#### 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 2.1. Приготовление образца

Фольга сплава была получена из четырежды переплавленного слитка Pd-8.3ат.%У методом свободной холодной ковки. После этого пластину отжигали в течение 3 ч при 900 °С. Процесс изготовления 130 мкм фольги проходил за шесть проходов, между которыми она отжигалась при температуре 900 °С в течение 1 ч. Концентрация иттрия контролировалась химическими и рентгендифракционными методами.

Образец три раза насыщался водородом. Насыщение велось в электролитической ванне; в качестве электролита использовался 4%-ный водный раствор соли NaF; вторым электродом служила пластина платины. Первый раз насыщение велось при плотности тока j=2.5 мA/см<sup>2</sup> в течение 0.5 ч, второй и третий – при j=10 мA/см<sup>2</sup> в течение 0.5 ч. После насыщения образец хранился в нормальных условиях на воздухе.

## 2.2. Получение и обработка экспериментальных данных

Рентгеновская дифракционная картина фиксировалась на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ2 с использованием Си- $K_{\alpha 1}$ -излучения. Измерения проводились для дифракционных линий (111), (200), (220) и (311). Анализ положения и формы дифракционных максимумов проводился с использованием программного комплекса «Origin». Решая методом МНК систему уравнений Ройсса [1]

$$a_{hkl} = a_0 (1 + \sigma K_{hkl}), \tag{1}$$

где 
$$K_{hkl} = S_{12} + (S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44}) \cdot \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}$$

находились  $a_0$  и  $\sigma$  (изучаемый сплав имеет ГЦК структуру).

Количество водорода, растворенного в решетке (твердый раствор внедрения), вычислялось из соотношения

$$\frac{n_{\rm H}}{n_{\rm Pd-Y}} = 4.22 \cdot \Delta a,\tag{2}$$

приведённого в [2].

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено сравнение дифракционных максимумов для исходного состояния исследуемого сплава, через 1 ч после гидрирования и через 840 ч релаксации. Видно, что исходное состояние и состояние сплава после 1 ч релаксации относятся, практически, к однофазным. Смещение дифракционного максимума в сторону меньших углов дифракции свидетельствует о том, что водород вошел в решетку с образованием твердого раствора внедрения. Через 840 ч релаксации на дифрактограмме отчетливо видны два дифракционных максимума и слабый дифракционный пик справа от основного максимума.

Образование пика, лежащего под меньшими углами дифракции, можно объяснить следующим образом. Согласно диаграмме состояния сплава Pd-Y [3], составленной, начиная с 400 °С, в α-твёрдом растворе Pd-Y растворимость иттрия не превышает 8.0ат.%; при понижении температуры она уменьшается. Ниже 504°С двухфазная область ограничена αтвёрдым раствором Pd-Y и фазой Pd<sub>7</sub>Y (упорядоченной по типу CuPt<sub>7</sub>); затем идёт двухфазная область, ограниченная двумя упорядоченными фазами: Pd<sub>7</sub>Y и Pd<sub>3</sub>Y, последняя из которых упорядочена по типу Си<sub>3</sub>Аи. Таким образом, можно утверждать, что при комнатной температуре исследуемый сплав Pd-8.3ат.% У находится в двухфазной области. ограниченной α-твёрдым раствором Pd-Y и фазой Pd<sub>7</sub>Y. Тем не менее, для исходного состояния, как указывалось выше, экспериментально наблюдается только одна система дифракционных линий, относящихся к ГЦК-структуре.



Рис. 1. Дифракционный максимум (200) для различных времён релаксации. — - начальное состояние; — -1 ч после III насыщения; ----- - 840 ч после III насыщения

Известно, что насыщение образца водородом приводит к образованию в нём большого количества вакансий [4], а следовательно, и к росту коэффициента диффузии компонент сплава [5]. Вследствие этого за сравнительно небольшое время (не более 850 ч) при комнатной температуре сплав Pd-8.3ат.%Y-H распадается на три фазы. Как видно из рис. 1, состояние на 840 ч релаксации характеризуется наличием в образце большого количества водорода, поскольку дифракционная линия, относящаяся к этому состоянию, расположена существенно левее, чем для исходного.

Были рассчитаны периоды решетки *a*<sub>0</sub> для основной фазы и фазы, которой соответствует пик, лежащий под меньшими углами дифракции. Прежде чем переходить к анализу полученных результатов, было определено, какое количество водорода растворено в образце непосредственно после третьего гидрирования. Расчет показал, что количество водорода  $n_{\rm H}/n_{\rm Pd-Y}$  в нём составляло 0.24. В интервале времен релаксации (840÷4000) ч период решётки основной фазы (рис.2), уменьшившись в среднем на 0.02Å, практически не меняется.

Подобное уменьшение периода решётки можно связать с уменьшением количества водорода в основной фазе ( $n_{\rm H}/n_{\rm Pd-Y}$  становится равным 0.16). Следует заметить, что, вероятнее всего, количество водорода в основной фазе больше рассчитанного, поскольку найденная из эксперимента величина  $a_0$ занижена за счёт образования при гидрировании большого количества вакансий, а величина  $a_0$ , принятая при расчете  $\Delta a$  за исходную (т.е. для сплава Pd-8.3ar.%Y), - завышена за счёт того, что для указанных состояний концентрация иттрия в основной фазе понижается за счёт образования фазы, более богатой иттрием.

Рассчитанный из эксперимента период решётки богатой иттрием фазы на этом временном отрезке процесса релаксации меняется в пределах (4.044÷4.053) Å, что близко к периоду решётки фазы  $Pd_3Y$ . Тем не менее, было решено, что пики, лежащие под меньшими углами, чем основные, принадлежат не фазе  $Pd_3Y$ , а фазе  $Pd_7Y$ , обогащённой водородом.



Рис. 2. Изменение периодов решетки фаз в сплаве Pd-8.3ar.%У в процессе релаксации после третьего гидрирования

Это заключение связано с тем, что маловероятно, чтобы увеличение концентрации иттрия до 25ат.% могло привести к тому, что имеющийся в образце водород вообще не растворился в матрице этой фазы.

Остановимся более подробно на интерпретации полученных экспериментальных данных. Первое насыщение водородом исследуемой фольги при плотности тока 2.5 mA/cm<sup>2</sup> привело к тому, что твердый раствор внедрения содержит количество водорода  $n_{\rm H}/n_{\rm Pd-Y} = 0,04$ . Увеличение плотности тока при гидрировании в 4 раза повысило количество

дополнительно растворенного водорода в 2 раза  $\Delta(n_{\rm H}/n_{\rm Pd-Y})=0.08)$ . Третье гидрирование при той же плотности тока дополнительно увеличило количество водорода в матрице сплава  $\Delta(n_{\rm H}/n_{\rm Pd-Y})=0.17$ . Сопоставление этих данных позволяет сделать следующий важный вывод. Такая характеристика сплава Pd-Y, как растворимость в нем водорода, зависит не только от состава сплава, но в большой степени от его структурного состояния, поскольку после каждого гидрирования структурное состояние сплава существенно меняется [6].

Проведенный анализ интегральной интенсивности показал, что содержание фазы Pd<sub>7</sub>Y-H в OKP (100) и (111) в интервале (840÷4000) ч релаксации существенно отличается: в OKP (100) оно составило (16÷18)%, в OKP (111) – (4÷5)%. Столь большое расхождение в количестве образующейся фазы Pd<sub>7</sub>Y можно объяснить тем, что зародыши новой фазы в областях разной кристаллографической ориентировки, являясь плоскими, также имеют разную кристаллографическую ориентировку. Также известно, что энергия образования плоского зародыша ориентировки [100] заметно меньше, чем энергия образования зародыша ориентировки [111], тогда как скорость его роста больше [7].

Существование областей фазы Pd<sub>7</sub>Y-H приводит к уменьшению концентрации иттрия в основной фазе. Расчёты показали, что в ОКР (100) основной фазы содержится 8.0ат.% иттрия, а в ОКР (111) – 8.5ат.%. Таким образом, можно констатировать, что образование фазы Pd<sub>7</sub>Y-H в исследуемом образце имеет ориентационную зависимость.

Увеличение времени релаксации приводит к тому, что водород уходит из основной фазы. Так, в интервале времен релаксации (8400÷13700) ч его количество (*n*<sub>H</sub>/*n*<sub>Pd-Y</sub>) составляет всего 0.04. Очевидно, что водород уходит и из фазы Pd<sub>7</sub>Y-H. Однако рассчитанный из эксперимента период решётки этой фазы увеличился (см. рис. 2). Подобный результат означает, что пик, лежащий под меньшими углами дифракции для этого интервала времени релаксации, теперь должен быть отнесён к фазе Pd<sub>3</sub>Y, в которой практически нет водорода. Дополнительным подтверждением этого является тот факт, что ширина этого пика для всех состояний меньше ширины основного пика, и она уменьшается почти в два раза при увеличении времени релаксации от 8400 до 13700 ч (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость угловой полуширины дифракционной линии от времени релаксации

Таким образом, полученные результаты можно подытожить следующим образом. Насыщение водородом при комнатной температуре однофазного образца Pd-8.3ат.%Y, лежащего в двухфазной области ( $\alpha$ -твёрдый раствор – фаза Pd<sub>7</sub>Y), приводит к образованию фазы Pd<sub>7</sub>Y-H и  $\alpha$  -твердого раствора Pd-Y-H, в которой концентрация атомов иттрия уменьшена по сравнению с исходным состоянием. В процессе релаксации фаза Pd<sub>7</sub>Y-H распадается и образуется фаза Pd<sub>3</sub>Y. Подобный вывод согласуется с результатами [8].

Теперь рассмотрим, как можно интерпретировать наличие пика, лежащего под большими углами дифракции, чем основной пик. Для ряда состояний, особенно для ОКР (111), этот пик не наблюдается. Заметим, что если наличие этого пика связывать с какой-либо одной фазой, то период решётки этой фазы уменьшается с увеличением времени релаксации, но в течение всего времени проведения эксперимента он остается меньше периода решётки сплава в исходном состоянии (до насыщения).

Было установлено, что для состояния в интервале времени релаксации (840÷4000) ч в этой фазе содержится 4ат.% иттрия и 0.12 водорода. Поскольку водород покидает в первую очередь области, обедненные иттрием, в виду его большего сродства с атомами иттрия, чем с атомами палладия, то уменьшение периода решетки фазы, наблюдаемой справа от основного пика, свидетельствует о понижении концентрации иттрия в ней в процессе длительной релаксации. Так, для интервала времен релаксации (13000÷13700) ч, полученный из эксперимента период решётки этой фазы стал меньше периода решётки чистого палладия. Полученный результат можно объяснить тем, что в результате фазовых превращений атомы иттрия покинули эту фазу, тогда как в ней образовалась большая концентрация вакансий. Расчеты показали, что она составляет около 6ат.%. Поскольку дифракционные линии, принадлежащие этой фазе, наблюдаются не для всех состояний, а для ОКР (111) наблюдается лишь для двух состояний (и для 13000 ч релаксации этот пик скорее можно считать разбившимся на два пика), то логично предположить, что процесс перемещения атомов иттрия носит немонотонный характер.

Заметим, что нами была предпринята попытка отнести дифракционные максимумы, наблюдаемые под большими углами дифракции, чем основная фаза, к чистому иттрию, к  $\alpha$ -фазе Y-H<sub>x</sub> и к  $\beta$ -фазе Y-H<sub>2+x</sub>, однако совпадения расчета с экспериментом не получили.

#### 4. ВЫВОДЫ

При высоком содержании в матрице сплава водорода и вакансий твердый раствор Pd-8.3ат.% Y распадается на фазу Pd<sub>7</sub>Y-H,  $\alpha$ -твердый раствор Pd-Y-H и фазу, обедненную атомами иттрия. Количество водорода в сверхструктурной фазе выше, чем в фазе Pd-Y-H. При выходе водорода из фазы Pd<sub>7</sub>Y-H в процессе релаксации она распадается, и образуется (но в значительно меньшем количестве) фаза Pd<sub>3</sub>Y. Фаза Pd<sub>3</sub>Y водород не содержит.

Неравномерное распределение атомов иттрия в исходном состоянии исследуемого сплава (исходный дифракционный максимум имееет значительную ширину) способствует тому, что после гидрирования атомы водорода также распределяются в матрице сплава неравномерно. Это связано с тем, что атомы иттрия имеют большее сродство с атомами водородом, чем палладий.

Растворимость водорода в сплавах Pd-Y определяется не только концентрацией атомов иттрия, но и дефектным состоянием сплава перед насыщением. При этом следует иметь в виду, что дефектное состояние образца может меняться как в процессе самого насыщения, так и в процессе релаксации.

Установлено, что фаза, обедненная иттрием, содержит около 6 ат.% вакансий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 07-02-01452а).

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОКР — область когерентного рассеяния h,k,l — кристаллографические индексы  $a_0$  — период решётки, Å

 $\sigma$ — величина упругих напряжений, направленных вдоль поверхности образца, кг/мм²

S<sub>11</sub>, S<sub>12</sub>, S<sub>44</sub> — коэффициенты упругой податливости

j — плотность тока насыщения, mA/см<sup>2</sup>

*n*<sub>H</sub> — количество атомов водорода

 $n_{\rm Pd-Y}$  — количество атомов твёрдого раствора Pd-Y

 $\Delta a$  — величина, определяющая изменение периода решетки после гидрирования образца, Å

шетки после гидрирования образца, Е

*w* — полуширина дифракционной линии, град.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Chatter S.K., Halder S.K., Sen Gupta S.P. // J. Appl. Phys. 1976. V.47. No.2. P.411.
- 2. Водород в металлах / под ред. Г.И. Альфельда, И.М. Фелкля. М: Мир, 1981. Т.2. С.430.
- Takao K., Sakomoto Y., Yoshido M. // J. Less-Common Metals, 1989. V.152. P.115-125.
- 4. Fukai Y. // J. Alloys and Comp., 2001, V.321, P. 195-201.
- 5. Ревкевич Г.П., Миткова М.М., Кацнельсон А.А. // Вестник Московского университета. Сер.3. 1997. Т. 38. № 4. С.27-30.
- Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования / В.М. Авдюхина, Г.П. Ревкевич, А.З. Назмутдинов и др. 2007. №10. С. 9-16.
- 7. Ревкевич Г.П., Олемской А.И., Кацнельсон А.А., Миткова М.М. // Вестник Московского университета. Сер.3. 1992. Т. 33. № 2. С.74-79.
- Sakamoto Y., Takao K., Flanagan T.V. // J. Phys. Cond. Matter, 1994. V.6. P.2321-2334.

Секция 3

Водородная энергетика: состояние, проблемы, перспективы. Водород в энергетике и на транспорте. Подготовка специалистов в области водородной энергетики. Хранение и очистка водорода



## А.А. Авдиенко, И.П. Жуков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

# РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОМПРЕССОРА-КОНЦЕНТРАТОРА ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН. ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

## АННОТАЦИЯ

Представлены результаты разработки электрохимического компрессора-концентратора водорода на основе водородо-воздушных топливных элементов с твердополимерным электролитом. Полученные экспериментальные зависимости сопоставлены с результатами расчетов по разработанной математической модели. Проведен анализ энергетической эффективности компрессора и возможных ограничений по достижимым параметрам.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Российской Федерации ощущается дефицит энергетических мощностей, более того наблюдается их постоянный спад. Для поддержания качества жизни хотя бы на том уровне, на котором мы сейчас находимся, за следующие десять лет необходимо будет построить электростанций общей мощностью более 42ГВт. Учитывая, что запасы традиционных природных топлив (нефти, газа, угля) конечны, очевидно, что заполнять нишу дефицита следует альтернативными источниками энергии. На наших глазах набирает силу относительно новая отрасль промышленности – водородная энергетика.

Для успешной коммерциализации энергоустановок на основе водородо-воздушных топливных элементов необходимы устройства хранения водорода, обладающие рядом таких параметров, как низкая стоимость, высокая плотность упаковки топлива, безопасность и др. Несмотря на то, что хранение водорода при высоком давлении (до 20МПа) в газовой фазе имеет такие недостатки, как большой объем и массу системы, низкую удельную объемную плотность энергии, а также потери водорода на диффузию сквозь стенку баллона, этот способ в настоящее время остается экономически и технически оправданным. Однако эффективность такого технического решения упирается в необходимость компремирования водорода до давления 50 -70 МПа с высоким КПД. Применяемые в настоящее время механические компрессоры имеют низкую эффективность в виду больших потерь энергии на трение, компенсацию обратного перетекания, а также на очистку газа от примесей, вносимых в процессе компремирования. В работе [1] отмечается, что механические компрессоры оправдывают свое использование лишь при мощности более 100 кВт. Электрохимические компрессоры (ЭХК) не имеют подвижных деталей и являются более эффективными по сравнению с механическими. Весьма существенным достоинством ЭХК является высокая степень чистоты сжатого газа, достигаемая благодаря высокой селективности ионопроводящей электролитической мембраны.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Принцип работы ЭХК водорода показан на рис.1. При приложении к электродам ячейки разности потенциалов, водород, находящийся в анодной полости при давлении  $p_a$ , окисляется до формы Н<sup>+</sup>. Гидратированный ион водорода переносится через протонообменную мембрану и восстанавливается на катоде до молекулярного водорода. При герметизации катодной полости образующийся на катоде водород начинает накапливаться, тем самым увеличивая давление  $p_c$ . Поскольку мембрана обладает протонной проводимостью, то есть является селективной только по водороду, то она выполняет еще и роль фильтра, препятствующего проникновению примесей в катодную полость.





Полное напряжение ЭХК водорода должно превышать потенциал Нернста, поляризационное перенапряжение и перенапряжение омических потерь [2]. Потенциал Нернста зависит от разности давлений между катодной и анодной полостями ( $\Delta p_{ca}$ ) и определяется уравнением (1). Поляризационная компонента составляет сумму перенапряжений перехода для катодного ( $\eta_c$ ) и анодного ( $\eta_a$ ) процессов (2). Напряжение на ячейке определяется уравнением (3):

$$E_N = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_c}{p_a},\tag{1}$$

$$\eta = \eta_a + \eta_c , \qquad (2)$$

$$U = E_N + \eta_a + \eta_c + IR', \qquad (3)$$

где  $E_0$  – стандартный электродный потенциал, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура ячейки, R' – омическое сопротивление, I – сила тока в цепи.

Перенапряжение перехода для катодного и анодного процессов определяется из соотношения хорошо известных классических соотношений

$$\eta_{\rm c} = \alpha \, n \, (F/R \, T) \cdot \ln \left( J_{\rm c} / J_o \right) \,, \tag{4}$$

$$\eta_{\alpha} = (1 - \alpha) \cdot n \cdot (F/R T) \cdot \ln (J_c / J_o), \tag{5}$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса; n – число электронов, участвующих в реакции;  $J_c$  - плотность полного тока, текущего в цепи ячейки;  $J_o$  - плотность тока обмена.

Сопротивление электролита, определяющее перенапряжение транспорта ионов, зависит от концентрации воды в полимерной мембране [3], а следовательно, от величины полного тока  $(I_c)$ , так как при движении протонов происходит увлечение воды к катоду. В общем, удельное сопротивление водонасыщенных полимерных мембран (для мембраны Nafion-112) можно представить следующим полуэмпирическим соотношением:

$$R_w = 0,208e^{\frac{1100}{T}}e^{0,04(I_c)^{13}}.$$
 (6)

Кроме потока ионов водорода от анода к катоду, в ячейке присутствует обратный (диффузионный) поток молекулярного водорода. Этот поток снижает эффективность накопления водорода в катодной полости. Диффузионный поток выражается следующим образом:

$$K_{dc} = 2e^{\frac{-5000}{T}} \frac{S\rho_{H_2}(p_c - p_a)}{d_m},$$
(7)

где S и  $d_m$  – площадь и толщина мембраны соответственно,  $\rho_{\rm H2}$  – плотность водорода.

Таким образом, вольт-амперную характеристику ячейки электрохимического компрессора представляем выражением:

$$U = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_c}{p_a}\right) + \frac{RT}{0.5F} \ln\left(\frac{I_c + i_0}{i_0 1}\right) + R_w I_c d_m , \quad (8)$$

где  $i_o$  - ток обмена,  $d_m = 2, 2 \cdot 10^{-4} (1 - p_c 0, 014)$  - учёт того факта, что при росте давления в катодной полости происходит обжатие мембраны с уменьшением её толщины.

Динамика роста давления с учётом диффузионных потерь водорода представляется следующим выражением:

ŀ

$$p_c = \frac{RTI_c t}{V2F} \left( 1 + \frac{K_{dc}RTt}{V} \right)^{-1}.$$
(9)

В значение величины тока во втором члене уравнения (8) следует вносить величину кроссовера водорода, но мы её опустили ввиду малости при давлении ниже 1 МПа для выбранного нами типа мембраны.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для проведения эксперимента была собрана установка, изображенная схематически на рис. 2. ЭХК помещался в водяную баню с деионизованной водой (удельное сопротивление р≥1,010<sup>6</sup>Ом см) для термостатирования ячейки. Перед началом эксперимента анодное и катодное пространство ЭХК (5) продувались водородом до тех пор, пока разность потенциалов не становилась раной нулю, после чего продувочные штуцера перекрывались. На генераторе водорода (1) задавалось давление порядка 0,17 МПа, которое поддерживалось автоматически постоянным в течение эксперимента. Водород, барботируя через воду в увлажнителе (2) насыщался ей и уже увлажненный подавался в анодное пространство ЭХК (5). Степень насыщения водорода парами воды регулируется изменением температуры воды в барботере. Под действием разности потенциалов протоны водорода Н<sup>+</sup> переносились через мембрану, восстанавливались на катоде до молекулярного водорода, который, накапливаясь, повышал давление в катодном отсеке.

Давление контролировалось по манометру (диапазон давлений 0÷1 МПа). Для контроля массопереноса воды через мембрану использовалась низкотемпературная ловушка, помещенная в сосуд Дьюара (7) и охлаждаемая жидким азотом. Заданная температура эксперимента поддерживалась стабилизатором температуры (8) автоматически и измерялась термопарами (10). Измерение напряжения на ячейке и тока в цепи проводилось вольтметром и амперметром (на рисунке не изображены) соответственно.

Конструкция ячейки представляла собой модифицированный одноячеечный электролизёр для хроматографии разработки и производства «Компания МЭТИС»[4]. Электрохимическая группа электролизёра была заменена на МЭБ немецкой компании Fumatech площадью 25 см<sup>2</sup>.



Рис.2. Схема экспериментального стенда для изучения характеристик ЭХК водорода:

1 – генератор водорода, 2 – увлажнитель; 3 – водяная баня с деионизованной водой;. 4 – барботажное устройство; 5 – ЭХК; 6 – электрические нагревательные плиты; 7 – сосуд Дьюара с хладоагентом; 8 – стабилизатор температуры типа «Термодат»; 9 – источник постоянного тока; 10 – датчики температуры

МЭБ состоит из мембраны Fumea-950 с уже нанесенным на ее поверхность катализатором Pt/C, а также гидрофобного графитового войлока. Пришлось доработать и конструкцию модуля. Токовый коллектор, изготовленный из пористого титана ввиду его высокой гидрофильности был заменён на титановую просечно–растяжную сетку. Места соприкосновения мембраны с краями титановых сеток были усилены дополнительными полосками полимерной пленки. Собранный ЭХК был испытан на герметичность при давлении 1,2 МПа и на перепад давления в катодной и анодной полостях (ΔP = 1,2 МПа).

Как видно из рис. 3, рост давления со временем имеет тенденцию к насыщению, которое наступает при равенстве тока источника питания компрессора и тока, эквивалентного обратному потоку водорода.



Рис. 3. Кинетика процесса компремирования водорода при различных значениях силы тока и температуре 17 °C: 1- 2,9 A; 2 - 1 A; 3 - 1,46 A; 4 - 1,92 A; 5 - 2,4 A; 6,7 -расчёт по соотношению (9)

Из рис. 4 видно, что при принятом токе обмена  $i_o = 0,45$  А и константах в соотношениях для сопротивления мембраны и степени сжатия под действием давления имеет место совпадение экспериментальных результатов с модельным расчётом лучше, чем 1 %.



Рис. 4. Зависимость напряжения на ячейке с ростом давления в катодной полости при температуре  $17^{0}$ С при различных токах. 1 - 2,9 A; 2 – 2,4 A; 3 – 1,92 A; 4 – 1,46 A; 5 – 1 A; 6 – расчёт по соотношению (8)

## 4. ВЫВОДЫ

1. Сопоставление и прекрасное совпадение экспериментальных результатов испытания макета электрохимического компрессора и математической модели позволяет перейти к расчёту и конструированию компрессора водорода на высокие давления.

 Наличие адекватной математической модели компрессора позволяет создать интерактивную адаптивную систему управления компрессором.

3. На основе созданной экспериментальной установки и разработанной математической модели возможно прямое определение кинетических констант и ключевых характеристик различных типов электролитических мембран и мембранно-электродных блоков.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $E_N$  потенциал Нернста, В
- Е0 стандартный электродный потенциал, В
- F постоянная Фарадея, Кл/моль
- *R* универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К)
- *Т*-температура ячейки, К
- *R*' омическое сопротивление, Ом
- I сила тока в цепи, А
- U-напряжение на ячейке, В
- η<sub>с</sub> перенапряжение перехода для катодного процесса, В
- η<sub>a</sub> перенапряжение перехода для анодного процесса, В
- *а* коэффициент переноса
- *n* число электронов, участвующих в реакции

 $J_c$  - плотность полного тока, текущего в цепи ячейки,  $\mathrm{A/cm^2}$ 

 $J_o$  - плотность тока обмена,  $A/cm^2$ 

- *К<sub>dc</sub>* диффузионный поток
- S площадь мембраны, см<sup>2</sup>
- *d*<sub>*m*</sub> толщина мембраны, см
- $\rho$  плотность, г/см<sup>2</sup>
- p<sub>c</sub> давление в катодной полости, Па
- ра давление в анодной полости, Па

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. B.Rohland, K.Eberly, R.Strobel, J.Scholta and J.Garche. Electrochemical hydrogen compressor. // Electrochimica Acta. 1998. V.43. №24. PP.3841-3846.
- R.Strobel, M.Oszcipok, M.Fasil, B.Rohland, L.Jorissen, J.Garche. The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design // J. of Power Sources. 2002. №105. PP.208-215.
- T.E. Springer, T.A. Zavodzinski, S. Gottesfeld. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model // J. Electrochem. Soc.1991. V. 138, № 8. P. 2334
- Авдиенко А.А., Морозов Ю.В., Подледнев В.М., Туманов В.Л. Водородно-воздушные топливные элементы и электрохимические генераторы // Мобильная техника. 2003. №1.С. 21-27.

## А.А. Володин

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

# УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

#### АННОТАЦИЯ

Обзор посвящен анализу исследований углеродных наноструктур в качестве материалов для водородной энергетики. Рассмотрена перспективность использования углеродных нанотрубок и нановолокон как носителей кластеров платины – электрокатализатора для низкотемпературных топливных элементов. Обсужден ряд теоретических и практических работ по обратимой сорбции водорода графеном, углеродными нанотрубками и нановолокнами, а также композитами на их основе, содержащими фермент гидрогеназы, литий и титан.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные наноматериалы имеют значительные перспективы для использования в водородной энергетике. Одним из наиболее реальных представляется использование данных материалов в качестве носителей различного рода катализаторов для водородно-воздушных топливных элементов.

Также определенный интерес представляет использование углеродных нанотрубок и нановолокон в составе конструкционных композиционных материалов с целью увеличения тепло- и электропроводности, прочностных и коррозионных характеристик.

Другим перспективным направлением использования углеродных материалов является обратимое хранение водорода в связанном состоянии. В настоящее время в данном направлении ведется большое количество как теоретических, так и практических работ.

# **2.** УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ КАК НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ

В качестве катализатора для катодных и анодных процессов в топливных элементах используют в основном наноразмерную платину, нанесенную на поверхность высокодисперсных углеродных носителей.

Носитель для металлических катализаторов должен удовлетворять следующим требованиям: обеспечивать высокую электрическую проводимость, доступность реагентов к поверхности катализатора, иметь высокую коррозионную устойчивость. Величина активной поверхности носителя катализатора должна быть не менее 50 м<sup>2</sup>/г, а расход платины должен составлять 0.2–5 мг/см<sup>2</sup>. В настоящее время некоторые фирмы выпускают катализаторы на основе платины, нанесенной на сажу (E-Tek, Ballard, Johnson Matthey).

Углеродные нановолокна имеют на своей поверхности большое количество ненасыщенных связей, что делает их более активными с химической точки зрения по сравнению с другими материалами, в частности нанотрубками. С другой стороны, УНВ обладают определенной структурой, которая позволяет им быть более устойчивыми к различным воздействиям по сравнению с углеродной сажей. Благодаря этим свойствам УНВ могут повысить эффективность катализаторов, снизить расход платиновых металлов, уменьшить чувствительность к монооксиду углерода и увеличить срок службы топливных элементов.

Анализ литературных данных показывает, что для более эффективной работы топливных элементов необходимо улучшить контакт между газодиффузионным и каталитическим слоями. Большое значение также имеет размер каталитических частиц, который не должен превышать 5 нм [1]. В настоящее время существует большое число методов нанесения катализатора на носитель [2]. Все методы можно разделить на химические и физические. В большинстве случаев химические методы позволяют благодаря своему многообразию лучше осуществлять контроль над удельной поверхностью и распределением частиц по размерам в получаемых катализаторах.

#### 2.1 Химические методы нанесения катализатора

Самым простым химическим методом нанесения катализатора на носитель является метод пропитки (ионнообменный) [3]. Он основан на замене поверхностных групп углеродного материала металлсодержащим ионом. Полученный промежуточный продукт затем восстанавливается в инертной атмосфере или в водороде. Метод достаточно прост и не требует большого количества реагентов и оборудования. Однако частицы платины, нанесенные таким способом, распределяются по поверхности волокон неравномерно, и практически невозможно контролировать размеры образующихся кластеров. Более того, данный метод непригоден для нанесения большого количества платины (более 10 масс. %), поскольку происходит агломерация металлических частиц и, как следствие, ухудшение каталитической активности катализатора.

Нанесение по методу осаждения предполагает осаждение свободного металла или малорастворимых соединений на поверхность носителя посредством добавления восстановителя в растворе [4]. Также возможно осаждение оксидов и малорастворимых соединений (Ru(OH)<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, PtO). Важно отметить, что при данном способе нанесения необходимо контролировать pH и температуру раствора. Метод позволяет наносить большее количество платины (до 20 масс. %), но добиться данным способом равномерности нанесения и узкого интервала распределения частиц по размерам также остается весьма трудной задачей. Кроме того, существует большая вероятность восстановления кластеров металла не на поверхности углеродного носителя, а непосредственно в растворе.

Наиболее эффективными химическими методами приготовления платиновых катализаторов являются коллоидный метод и метод стабилизации ПАВ [5]. Сущность методов заключается в обработке углеродного материала платиносодержащим агентом (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) и восстановителем (этиленгликоль) в присутствии ПАВ (SDS, SB12) при определенной температуре. Благодаря тому, что частицы платины можно стабилизировать поверхностноактивными веществами, появляется дополнительная возможность контролировать рост и распределение кластеров катализатора по размеру (рис. 1).



Рис. 1. Распределение по размерам частиц катализаторов Pt/УНВ, приготовленных различными методами [5]:

*а* – импрегнированием; *б* – осаждением; *в* – методом стабилизации ПАВ; *ε* – катализатора Pt/C, полученного методом стабилизации ПАВ

При химическом нанесении катализатора крайне важна первичная обработка углеродного материала. Наиболее распространенным способом обработки является окисление поверхности наноструктур (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) до образования карбоксильных групп. Так, в работе [5] было показано, что наиболее узкое распределение металлических частиц по диаметрам наблюдается у образцов углеродных нанотрубок, обработанных смесью азотной и серной кислот, при этом образуется максимальное число кислородсодержащих групп на поверхности углеродного носителя.

## 2.2. Физические методы нанесения катализатора

Наиболее распространенным методом для образования каталитических слоев является **метод напыления**, который позволяет получать весьма плотные слои катализатора на углеродном носителе. Напыление каталитических слоев осуществляется за счет вакуумного испарения необходимого материала (мишени) на соответствующую подложку. Мишенью является катализатор, а подложкой – газодиффузионный слой или мембрана. Напыление позволяет наносить тонкие пленки катализатора (на ГДС или мембрану), что позволяет получать высокую производительность при прочих равных условиях. Каталитический слой находится в столь плотном контакте с мембраной, что отпадает потребность в использовании ионных проводников.

Еще одним способом вакуумного нанесения является лазерная абляция [6]. Данный метод позволяет получать катализаторы нанометрового размера с узким распределением кластеров по размеру.

#### 2.3. Совмещение каталитических и газодиффузионных слоев

Одним из перспективных методов совмещения газодиффузионных и каталитических слоев является синтез нановолокон на газопроницаемых углеродных подложках с последующим нанесением катализаторов [7,8]. Данный метод позволяет прочно зафиксировать кластеры металлов на поверхности газодиффузионного слоя, что существенно увеличивает срок службы топливного элемента. Работы в данных направлениях активно ведутся во многих странах мира и весьма далеки от завершения.

## 3. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ КАК СОРБЕНТЫ ВОДОРОДА

С самого начала открытия углеродных наноматериалов активно изучается возможность использования углеродных материалов для обратимого хранения водорода в связанном состоянии [9,10]. В последние годы появилось большое количество теоретических работ по сорбции водорода различными углеродными наноструктурами. В частности, было сделано предположение, что открытые недавно углеродные «наносвитки» способны абсорбировать водород в заметных количествах [11], особенно после введения добавок щелочных металлов (Li), которые увеличивают межплоскостное расстояние в свитке. При увеличении расстояния от 3.4 до 6.4 Å сорбционная емкость растет от 2.5 до 5.5 масс. % водорода при 150 К и 1 МПа. По определению авторов работы мы имеем «раздувающиеся чемоданы» для водорода. Исследования показали, что добавки лития в наносвитки увеличивают сорбционную емкость водорода от 0.19 до 3.31 масс. % при комнатной температуре и нормальном давлении. Причем роль лития, по мнению ученых, не ограничивается увеличением доступного пространства.

В работе [12] была спроектирована камера для хранения водорода «Колонный зал для водорода» (рис. 2). Предлагаемый материал состоит из графеновых слоев, которые поддерживаются углеродными трубками как колоннами. Продемонстрировано, что при добавлении Li гравиметрическая емкость этого нового материала при нормальных условиях достигает 6.1 масс. %, а объемная – 41 г H<sub>2</sub>/л, что

практически соответствует целям Министерства энергетики США для транспорта на 2010 год (6 масс. % и 45 г/л соответственно).



Рис. 2. Колонный графен. Оригинальная 3D сетчатая наноструктура, предложенная для хранения водорода [9]

Кроме лития увеличению сорбционной емкости способствуют атомы титана, закрепленные на поверхности углеродного носителя. Так, в работе [13] было показано, что углеродные нанотрубки, декорированные атомами титана или другого переходного элемента, могут связывать молекулы водорода в количестве, достаточном для создания эффективного аккумулятора (рис. 3). В данной системе каждый атом титана может связаться с четырьмя молекулами водорода, что составляет 8 масс. %, причем при нагревании системы водород с легкостью высвобождается.

Весьма перспективным считается хранение водорода в металлоорганических каркасных структурах (МОГ). Преимущество таких каркасных структур состоит в том, что для высвобождения водорода не требуется высоких температур. В работе [14] был использован МОГ-74, представляющий собой углерод, сложенный в молекулярные соломинки, во внутренних полостях которых находятся ионы цинка. Соломинки плотно упакованы, образуя порошкообразный материал. При 77 К (–196 °С) МОГ-74 поглощает больше водорода, чем любой из известных на сегодня непрессованных материалов. Материал пакует водород с плотностью, превосходящей плотность твердого водорода.

Помимо водорода углеродные наноматериалы могут стать эффективными сорбентами такого нового вида топлива как «гитан». Гитан представляет собой водородно-метановую смесь, содержащую 20 об. % водорода. Добавка водорода существенно улучшает сгорание метана в двигателе и заметно снижает содержание вредных примесей в выхлопных газах. Обеспечение эффективного хранения такой смеси на борту является важной задачей. Результаты проведенного моделирования [15] показали, что углерод со щелевидными порами позволяет хранить гитан при температурах, близких к комнатной, и невысоких давлениях смеси (~ от 0.4 до 2 МПа). Оптимальная ширина пор составляет 0.7 нм. При этих условиях запасенная объемная энергия превышает величину 5.4 МДж/дм<sup>3</sup>, установленную Freedom CAR как цель 2010 г., и приближается к цели 2015 г. (9.7 МДж/дм<sup>3</sup>).



Рис. 3. Водородный слой на поверхности нанотрубки (8.0), покрытой атомами Ti [10]:  $I - C_8 TiH_8$  (5.3 масс. %);  $2 - C_4 TiH_8$  (7.7 масс. %)

Также активно ведутся и экспериментальные работы. Например, в работе [16] путем микромеханического расщепления графита были получены листы графена. Затем они были обработаны холодной водородной плазмой, за счет чего происходило их гидрирование (рис. 4).



Рис. 4. Гидрирование графена: *А* – графеновый слой, в котором делокализованные электроны свободно перемещаются между атомами углерода; *Б* – в непроводящем графане атомы водорода связаны своими электронами с электронами углеродных атомов

Гидрированный графен, называемый графаном, ведет себя подобно диэлектрику и стабилен при комнатной температуре. Чтобы вернуть материалу исходные свойства графена, нужно отжечь его в атмосфере аргона при 425 °C. Таким образом, способность графена обратимо поглощать водород может использоваться для хранения водорода.

В работе [17] исследователям удалось прикрепить ферменты гидрогеназы к углеродным нанотрубкам. Эти ферменты катализируют присоединение водорода к различным соединениям в ходе реакций восстановления и могут исполнять роль катализаторов получения водорода и сжигания его в топливных элементах. Им удалось осуществить связь молекул гидрогеназы и синтетического материала, сохранив возможность переноса электронов между этими компонентами, что позволило сделать такие гибридные материалы пригодными для производства энергии (рис. 5).



Рис. 5. Молекулярная модель фермента гидрогеназы, прикрепленной к углеродной нанотрубке [14]. Кружком обозначены кластеры FeS, через которые должна осуществляться химическая связь с нанотрубкой

По мнению исследователей, новый материал может существенно снизить стоимость топливных элементов, так как его применение позволит либо уменьшить, либо вовсе отказаться от платины в конструкции топливных элементов. Однако многие ключевые вопросы этих технологий остаются неразрешенными.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные наноструктуры являются перспективными материалами для создания эффективных, коррозионно-устойчивых и дешевых катализаторов для водородно-воздушных топливных элементов и для хранения водорода в связанном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-01117).

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ГДС газодиффузионный слой
- ПАВ поверхностно-активное вещество
- ТЭ топливный элемент
- УНВ углеродные нановолокна
- УНТ углеродные нанотрубки

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chan K.Yu. et al. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 505–516.
- Герасимова Е.В., Тарасов Б.П. Платина на углеродных носителях - катализатор процессов в низкотемпературных топливных элементах // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 8. С. 25–37.

- Ysmael V. et al. Active area and particle size of Pt particles synthesized from (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> on a carbon support // Catalysis Today. 2005. V. 107–108. P. 826–830.
- 4. **Xinzhong X.** et al. Simple and controllable synthesis of highly dispersed Pt-Ru/C catalysts by a two-step spray pyrolysis process // Chem. Commun. 2005. P. 1601–1603.
- Xuguang Li et al. The effect of the Pt deposition method and the support on Pt dispersion on carbon nanotubes // Electrochimica Acta. 2006. V. 51. P. 5250–5258.
- Rostovshchikova T.N. et al. New size effect in the catalysis by interacting copper nanoparticles // Applied Catalysis. A. 2005. V. 296. P. 70–79.
- 7. Sun X. et al. 3D carbon nanotube network based on a hierarchical structure grown on carbon paper backing // Chemical Physics Letters. 2004. V. 394. P. 266–270.
- В. Платинированные углеродные наноструктуры в качестве электрокатализатора для топливных элементов / Е.В. Герасимова, А.А. Володин, Н.С. Куюнко и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2006. № 6. С. 87–88.
- Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Водородсодержащие соединения углеродных наноструктур: синтез и свойства. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 149–166.
- Tarasov B.P., Maehlen J.P., Lototsky M.V., Muradyan V.E., Yartys V.A. Hydrogen sorption properties of arc generated single-wall carbon nanotubes. // J. Alloys and Compounds. 2003. V. 356–357. P. 510–514.
- Braga S.F. et al. Hydrogen storage in carbon nanoscrolls: an atomistic molecular dynamics study // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 441. P. 78.
- Dimitrokakis G.K. et al. Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 3166–3170.
- Yildirim T. et al. Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 175501.
- 14. Liu Y. et al. Increasing the density of adsorbed hydrogen with coordinatively unsaturated metal centers in metalorganic frameworks // Langmuir. 2008. V. 24. N 9. P. 4772–4777.
- Kowalczyk P. et al. Optimization of Slitlike Carbon Nanopores for Storage of hythane Fuel at Ambient Temperatures// J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 47. P. 23770–23776.
- Elias D.C. et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane // Science. 2009. V. 323. N 5914. P. 610–613.
- Timothy J. et al. Wiring-up hydrogenase with singlewalled carbon nanotubes // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 3528–3534.

## В.А. Гольцов

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина

# КОНЦЕПЦИЯ МАВЭ О ВОДОРОДНОЙ ЦИВИЛИЗАЦИИ БУДУЩЕГО: ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ГУМАНИТАРНО-КУЛЬТУРНЫЙ БАЗИС ПЕРЕХОДА

## АННОТАЦИЯ

Концепция МАВЭ утверждает, что человечество сможет избежать экологической катастрофы и сохранить биосферу пригодной для жизни только одним единственным путем, а именно путем движения по направлению экологически чистого вектора: "водородная энергетика -> водородная экономика — водородная цивилизация". Концепция водородной цивилизации состоит из трех взаимозависимых и взаимообусловленных составляющих: индустриальноэкологической, гуманитарно-культурной, геополитической – международно-правовой. Обсуждена задача о формирования философского и гуманитарно-культурного базиса Концепции. Обобщены основные положения законодательно-экономического механизма перехода к первой ступени водородной цивилизации.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Международная ассоциация водородной энергетики (МАВЭ) является исторически первой всемирной научно-общественной организацией (1974 г., президент-основатель профессор Т.N. Ve-ziroğlu), аккумулировавшей 200-летнюю историю разработки водородной идеи и обеспечившей трансформацию этой идеи в концепцию "водородная энергетика". Именно благодаря многогранной активности МАВЭ концепция водородной энергетики была воспринята (70–90-е годы XX столетия) международной научнотехнической элитой и стала разрабатываться далее как генеральное направление устойчивого развития экологически чистого энергообеспечения мировой экономики (водородная экономика).

В начале XXI века МАВЭ вновь подтвердила свое идеологическое водородное лидерство: на Совете директоров (WHEC-14, Канада, 2002 г.) была рассмотрена и принята концепция водородной цивилизации – Hydrogen Civilization (HyCi-) Concept. Официальный статус HyCi-концепции, ее презентации на Всемирных конференциях МАВЭ по водородной энергетике и других водородных форумах под патронатом МАВЭ привели к новому осмыслению будущего мировым водородным движением ([1–6] и сноски в этих работах).

В настоящей презентации обобщается содержательная сущность HyCi-концепции (В.А. Гольцов, T.N. Veziroğlu, Л.Ф. Гольцова, Т. Ohta, J. Bolcich и др., см. в [1–6]) и обсуждается теоретический, культурно-гуманитарный и законодательно-экономический базис перехода в эру водородной цивилизации.

## 2. СОДЕРЖАТЕЛЬНАЯ СУЩНОСТЬ НуСі-КОНЦЕПЦИИ

Концепция носит явно выраженный программный характер и включает три взаимозависимых и взаимообусловленных составляющих: индустриально-экологическую, гуманитарно-культурную и геополитическую — международно-правовую.

Индустриально-экологическая составляющая Концепции опирается на современную тенденцию развития водородной экономики и разрабатывает историческое видение взаимозависимого развития мировой экологической ситуации и водородной экономики в общепланетарном и региональных аспектах. Будучи основанной на учении В.И. Вернадского о биосфере, Концепция опирается в ее анализе на синергетику – современное учение о развитии сложных, термодинамически открытых, самоорганизующихся систем, каковой биосфера является.

*Гуманитарно-культурная составляющая* Концепции исходит из учения Вернадского о ноосфере и его культурно-философского наследия, а в своем развитии она опирается на современные достижения философии, культурологии и других гуманитарных дисциплин. Историческая задача Концепции в ее гуманитарно-культурном аспекте состоит в формировании элитарного и массового водородноэкологического и ноосферного сознания в отдельных странах-лидерах, а затем и в масштабе всего человечества.

Геополитическая – международно-правовая составляющая Концепции утверждает правомерность и неизбежность возникновения в мировом сообществе глобальных и локальных геополитических и геоэкономических противоречий в процессе исторически длительного перехода в эру водородной цивилизации. Концепция обосновывает приоритетность международно-правовых подходов, методов и норм для разрешения геополитических и геоэкономических противоречий и конфликтов, прежде всего, под эгидой ООН и ее структурных организаций (ЮНИДО, ЮНЕСКО и т.д.).

Новое видение сущности водородной энергетики и водородной экономики. Интенсивное вхождение в жизнь водородной энергетики и водородной экономики – это строительство технической и экономической базы будущей человеческой цивилизации, водородной цивилизации. Это означает, что уже в наши дни необходимо видеть и оценивать конкретную работу участников мирового водородного движения в новом глобальном ракурсе исторических масштабов.

## 3. МОЖЕТ ЛИ ИДЕЯ О ВОДОРОДНОЙ ЦИВИЛИЗАЦИИ СЛУЖИТЬ СУПЕРАТТРАКТОРОМ ДЛЯ ЧЕЛОВЕЧЕСТВА?

Разрабатывая поставленный вопрос, будем исходить из идеи В.И. Вернадского о глубинной взаимосвязи и взаимном влиянии различных типов человеческого мышления: научного, философского, религиозного, художественного. В.И. Вернадский особо подчеркивал: "Философия всегда заключает зародыши, иногда даже предвосхищающие целые области будущего развития науки ... В истории развития научной мысли можно ясно и точно проследить такое значение философии как корней и жизненной атмосферы научного мышления".

Идеи синергетики и синергетический стиль мышления быстро проникли в естественные и технические науки, в биологию, геологию, археологию, метеорологию, социологию и другие науки. В 90-е годы XX века синергетический стиль мышления входит в философию и историю. Начинает формироваться новое направление в философии и строиться философская синергетическая картина социальной реальности, включающая в себя человека, общество, культуру и сознание (см. [7,8] и сноски в этих трудах).

В свете вышесказанного закономерной является постановка вопроса о соотношении и возможной взаимной дополняемости философской синергетической концепции мироздания [8] и концепции водородной цивилизации [1–6]. В силу ограниченности объема настоящей публикации остановимся далее только на одном, весьма важном, может быть, даже центральном вопросе взаимной дополняемости двух рассматриваемых концепций: речь будет идти о смысловом содержании одного из центральных философских понятий – "суператтракторе" – и о том, каким образом это понятие может преломиться и высветиться, будучи введенным в содержательную часть Концепции МАВЭ.

Суммируем сначала философское содержание понятия "суператтрактор", как оно трактуется в синергетической концепции мироздания [7]. Суператтрактор "есть не что иное, как продукт реализации абсолютного идеала", "как результат реализации общественного идеала". Тогда смысл истории состоит именно в процессе вечного "синергетического" движения человека (сменяющихся поколений и в целом человечества) к суператтрактору. При этом вечное движение к суператтрактору носит асимптотический характер приближения к "абсолютному произведению" [7]. Именно асимптотический характер этого движения наполняет историю бесконечно глубоким смыслом, делает ее смысл неисчерпаемым: "...Всякий раз, когда достигается какой-то этап в продвижении к этому произведению, с его вершины открывается новая панорама, полная еще более захватывающих сокровищ, и начинается новый этап. Ввиду практической недостижимости абсолютного произведения в конечный исторический срок оно фигурирует в сознании человечества

как некое духовное "небо", на стремлении к которому должны быть сосредоточены все человеческие усилия." [7].

Проанализируем далее соотношение синергетической концепции мироздания [7] и HyCi-Концепции.

Действительно, концепция водородной цивилизации является в определенном смысле "зародышем" исторического развития весьма и весьма привлекательной для человечества идеи. В своих истоках (XIX век) эта идея зародилась в форме фантастической для того времени мысли Жюля Верна (роман "Таинственный остров", 1874 г.) о возможности для человечества в будущем отапливаться водой, разлагая ее на водород и кислород и затем сжигая водород<sup>1</sup>.

Во второй половине ХХ столетия великая мысль Жюля Верна возродилась на новом уровне уже как весьма смелая научно-техническая гипотеза (70-е годы). Затем на этой базе в силу новых исторических условий сформировалась жизнеспособная концепция экологически чистой водородной энергетики, стало формироваться мировое водородной движение (80-е годы). В 90-е годы началась коммерциализация водородной техники (и технологий) и наступил этап развития и вхождения в жизнь водородной экономики. Наконец, уже в начале нынешнего века исходная выдающаяся мысль Жюля Верна о новой возможности для человечества получила свою завершенность в концепции водородной цивилизации будущего. В этой концепции заложен и разработан прошедший историческое развитие человеческий идеал - сохранить Землю и биосферу в состоянии, благоприятном для жизни, путем движения человечества по экологически чистому вектору "Водородная энергетика — Водородная экономика → Водородная цивилизация".

Таким образом, концепция водородной цивилизации и по своей содержательной сути, и по своей уже свершившейся исторической развитости, и по своей притягательности в качестве общественного идеала вполне может (и будет) служить суператтрактором, движение к которому наполнит новым смыслом предстоящую историю человечества.

Движение к этому конкретизированному научной мыслью суператтрактору в соответствии с философской концепцией синергетического мироздания будет носить асимптотический характер приближения к "абсолютному произведению" [7].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Следует подчеркнуть, что у Жюля Верна, знаменитого писателя-фантаста, были многочисленные научные предшественники [5,6]. И все же именно Жюль Верн по праву считается провозвестником водородной энергетики, так как именно он привлек всеобщее внимание широкой читающей публики последней четверти XIX и XX веков к новой возможности для человечества использовать в качестве топлива водород, при сжигании которого образуется только вода. Следуя мысли В.И. Вернадского, нельзя не подчеркнуть, что описанный пример наглядно демонстрирует плодотворность взаимовлияния различных типов человеческого мышления: в данном случае научного и художественного мышления.

Действительно, уже сегодня мы можем выделить, по крайней мере, два исторических этапа (две ступени) в асимптотическом движении человечества к водородной цивилизации как суператтрактору.

На первом начальном этапе, согласно Концепции МАВЭ, биосфера вступит в "эпоху своего ренессанса", будут сохраняться и даже в чем-то улучшаться экологические условия существования человечества. На этом этапе для производства водорода человечество будет еще в основном использовать невозобновляемые источники первичной энергии: атомную энергию, ископаемые топлива, а в перспективе - термоядерную энергию. Использование возобновляемых источников энергии (солнца и его производных) на этом историческом этапе будет иметь место, но в ограниченных масштабах (по экономическим и техническим причинам лишь до 10-20 % от общего энергопотребления). Совершенно очевидно, что сама мысль о такой возможности благоприятного развития биосферы уже на первом этапе движения к водородной цивилизации является для человеческого сознания нашего времени (когда больше думают, и вполне обоснованно, о мировой экологической катастрофе) именно "духовным небом".

После достижения этой ступени в асимптотическом движении к суператтрактору, согласно синергетической концепции мироздания, откроется "новая захватывающая панорама и начнется новый исторический этап". В рамках Концепции МАВЭ мыслится, что развитие этого последующего исторического этапа будет инициировано и будет поддерживаться все более и более широким прямым использованием энергии солнца (и его производных) при производстве водорода для энергетического жизнеобеспечения человечества. Очевидно, что на этом исторически далеком этапе биосфера будет претерпевать такие трансформации, аналогов которым не было в ее геологическом и историческом прошлом. Действительно, с одной стороны, элементарные расчеты показывают, что если, например, поверхность Сахары покрыть полупроводниковыми солнечными батареями, то получаемой энергии будет достаточно, чтобы обеспечить жизнедеятельность всего человечества. С другой стороны, осуществление проектов такого масштаба (это уже работа "сверхчеловека" и "сверхчеловечества" [7]) неизбежно изменит стационарный энергетический баланс биосферы со всеми дальнейшими, трудно предсказуемыми последствиями.<sup>2</sup> Соответственно на этом новом историческом этапе на первый план выступят проблемы формирования обновленного

суператтрактора, который мог бы быть принят человечеством как "продукт реализации абсолютного идеала" [7]. При этом философское мышление рисует здесь следующую картину: "...люди, формирующие этот идеал, обладая гигантскими возможностями в преобразовании окружающего мира и самих себя, выбирают в то же время из всех возможностей такого преобразования только такие пути и средства, которые соответствуют этическим и эстетическим нормам, продиктованным абсолютной моралью и абсолютной красотой" [7].

В заключение данного раздела работы повторим, что согласно [7] философский смысл истории состоит именно в процессе вечного синергетического движения человека и человечества к суператтрактору. Концепция МАВЭ о движении и будущем переходе в эру водородной цивилизации наполняет эту философскую парадигму (это духовное "небо") конкретным практическим содержанием.

# 4. О ГУМАНИТАРНО-КУЛЬТУРНОМ БАЗИСЕ КОНЦЕПЦИИ МАВЭ

Историческая задача Концепции в ее гуманитарно-культурном аспекте состоит в формировании элитарного и массового водородно-экологического и ноосферного сознания в отдельных странахлидерах, а затем и в целом в масштабах всего человечества.

Это новое водородно-экологическое сознание элиты человечества не может быть основано на идее запретов расширения энергопотребления "а ля Киотский протокол". Оно должно быть и будет основано на реальных, все более уточняемых результатах системного прогнозно-аналитического изучения функционирования биосферы как целого (и ее отдельных систем) на очередные 50–100 лет по сценариям, учитывающим различные пути и масштабы использования энергетического водорода в мировой индустрии, на транспорте, в быту.

Следуя логике В.И. Вернадского, необходимо констатировать, что движение такого масштаба должно быть и будет поистине ноосферным, и исторический процесс формирования и принятия нового водородно-экологического сознания захватит большую часть мировой элиты: научной, культурной, управленческой, финансовой, законодательной и т.д.

Остановимся теперь на водородно-экологическом массовом сознании, последовательное формирование и степень развитости которого в конечном счете будут определять принятие (или не принятие) человечеством движения в эру водородной цивилизации.

Историческая необходимость смены массового сознания при переходе в эру экологически чистой водородной цивилизации диктуется нижеследующим.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Укажем только на тот факт, что, например, изменится существующее в течение тысячелетий стационарное распределение долей солнечной энергии, непосредственно потребляемых биосферой и "отдаваемых" назад в космос. Из учения В.И. Вернадского следует, что такая энергетическая трансформация биосферы "стронет с места" геологическое существование Земли, биосферы и человечества, как основной геологической силы. Все это, несомненно, станет предметом особого внимания со стороны геологии, исторической экогеологии и других наук о Земле – единственной пока известной планеты, где есть биосфера и жизнь в их настоящей форме.

Экономика XX века была основана на перманентном инициировании роста человеческих потребностей в "вещах и услугах". Потребление все бо́льшего количества "вещей и услуг" считалось и считается эквивалентом высокого *качества* жизни.

Перманентно возрастающее производство – обгоняющий рост потребления (спроса), будучи центральной дилеммой экономики XX века, определяет жизнь человечества и в наши дни. Соответственно иметь больше "вещей и услуг" является современной парадигмой высокого качества жизни.

Однако за последние десятилетия интегральные показатели качества реальной жизни постепенно и все сильнее снижаются. Действительно, по данным ВОЗ уже шесть процентов смертности являются прямым результатом экологически вредных выбросов.

Независимые эксперты приходят к однозначному выводу о неблагополучных тенденциях развития современной экономики и современного общества (см. в [8] и ссылках этого издания). Здесь важно понимать, что валовый внутренний продукт (ВВП) или валовый национальный продукт (ВНП) фиксируют лишь *рост* производства, в том числе и ненужного, *вредного* для общества (например, игорный бизнес, порнобизнес и другие формы бизнеса, обслуживающего негативные потребности *Homo desipiens faber*). Как формулирует В.А. Зубаков [8]: "ВНП отражает динамику рынка – чем больше затрат, тем выше ВНП".

Новый более сложный и комплексный "индекс истинного прогресса (ИИП) – Genuine Progress index (GPI)", предложенный К. Коббом в 1989 г. (см. в [10]), включающий более 20 индикаторов экологии, здоровья, образования и состояния природных ресурсов, дает совсем иную оценку современной социально-экологической ситуации.

В самом деле, например, за период 1950–1995 гг. ВНП США на душу населения вырос более чем вдвое, в то время как ИИП с 1975 по 1995 гг. сократился на 45 %.

Ситуация, несомненно, будет усугубляться. Это означает, что действующая парадигма качества жизни должна быть заменена на новую.

Согласно Концепции МАВЭ, в XXI веке человечество примет новую гуманитарно-культурную парадигму: высокое качество жизни будет ассоциироваться (и восприниматься) как оптимальное сочетание хорошей, экологически чистой жизненной среды с разумным удовлетворением необходимых духовных и материальных потребностей. Основанное на этой парадигме новое массовое сознание будет служить гуманитарно-культурной основой для законодательно-экономического механизма перехода к водородной цивилизации.

Сказанное является решающим гуманитарнокультурным условием обеспечения реального движения человечества в эру водородной цивилизации. Поэтому сформулируем и обсудим далее базисные положения законодательно-экономического механизма перехода к первой ступени водородной цивилизации.

## 5. БАЗИСНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕХАНИЗМА НуСі-ПЕРЕХОДА

Первое базисное положение. Техническое совершенствование водородной техники и водородных энергетических технологий (которое уже успешно идет более 30 лет) будет перманентно уменьшать стоимостный разрыв между относительно дорогой пока водородной экономикой и экономикой нефти и газа. Эта тенденция уже вполне хорошо просматривается при анализе развития водородной энергетики и водородной экономики за последние годы XX века и первые годы XXI века. В этом же направлении будет действовать переход на массовое производство энергетического водорода и водородной техники.

Второе базисное положение основано на исчерпаемости мировых запасов нефти и газа. Пик Хуберта может быть скоро достигнут. Соответственно мировая экономика будет испытывать энергетический голод. "Взгляд в будущее мрачен и не предвещает ничего хорошего. Требуются беспрецедентные немедленные действия" (J.O'M. Bock-ris). Совершенно очевидно, что такой ход развития мирового рынка энергоносителей будет ускорять сокращение стоимостного разрыва между водородной экономикой и экономикой нефти и газа.

Вышеобозначенные два базисных положения уже сами по себе будут устойчиво обеспечивать движение к достижению экономической выгодности энергетического водорода и обеспечат в исторически обозримом будущем устойчивое саморазвитие водородной рыночной экономики.

Однако экстремальная экологическая угроза и возможная всемирная катастрофа должны быть приняты во внимание. Действительно: "Сколько времени у нас осталось?"

Концепция МАВЭ в ее гуманитарно-культурном базисе отражает ту реальную ситуацию, что массовое сознание человечества и элитарное сознание значительной (даже большей) части образованного общества не осознают пока, что истинное качество жизни даже "золотого миллиарда" (а не только всего человечества) перманентно ухудшается, и тем более не осознают исторически близкой опасности общемировой экологической катастрофы.

Третье базисное положение. НуСі-концепция в ее гуманитарно-культурной составляющей утверждает, что принципиальным образом может и должен быть сокращен исторический временной интервал, необходимый для достижения первой ступени водородной цивилизации, когда человечество уже сможет избежать мировой экологической катастрофы и сохранить биосферу пригодной для жизни. Это может быть и будет достигнуто на основе смены парадигмы о качестве жизни и путем введения системы экологических налогов. Иными словами, концепция МАВЭ берет за основу лозунг рыночной экономики: "За все нужно платить!" и расширяет его: "За все нужно платить и за жизнь на Земле тоже!"

Возможность введения экологических налогов будет полностью определяться подготовленностью к этим акциям населения индустриальных мегаполисов, отдельных стран и, наконец, подготовленностью народов в глобальном масштабе.

Итак, вышеизложенные три базисных положения составляют основу законодательно-экономи-

ческого механизма Концепции МАВЭ, который, функционируя (по Вернадскому) как ноосферная необходимость, обеспечит переход мировой экономики в ситуацию, когда энергетический водород станет экономически выгодным товаром и тем самым обеспечит полноценное рыночное функционирование водородной экономики как технической и экономической базы перехода человечества в эру водородной цивилизации.

### 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе обобщены знания об исторических условиях, обусловивших на рубеже XX и XXI веков зарождение и развитие новой крупномасштабной Концепции Международной ассоциации водородной энергетики о будущем переходе человечества в эру водородной цивилизации. Концепция носит явно выраженный программный характер и включает три взаимозависимых и взаимообусловленных составляющих: индустриальноэкологическую, гуманитарно-культурную и геополитическую — международно-правовую.

Рассмотрен вопрос о теоретическом, гуманитарно-культурном и законодательно-экономическом базисе Концепции о водородной цивилизации будущего.

Анализ соотношения и взаимосвязи философской синергетической концепции мироздания с концепцией водородной цивилизации выявил следующее: водородная цивилизация будущего и по своей содержательной сути, и по своей уже свершившейся исторической развитости, и по своей притягательности в качестве общественного идеала вполне может (и будет) служить суператтрактором, движение к которому наполнит новым смыслом предстоящую историю человечества.

Выделены два исторических этапа (две ступени) в асимптотическом движении человечества к водородной цивилизации как к суператтрактору.

Концепция МАВЭ в ее гуманитарно-культурном базисе отражает ту реальную ситуацию, что массовое сознание человечества и элитарное сознание значительной (даже большей) части образованного общества не осознают пока, что истинное качество жизни даже "золотого миллиарда" (а не только всего человечества) перманентно ухудшается, и тем более не осознают исторически близкой опасности общемировой экологической катастрофы.

Концепция МАВЭ утверждает, что принципиальным образом может и должен быть сокращен исторический временной интервал, необходимый для достижения первой ступени водородной цивилизации, когда человечество уже сможет избежать мировой экологической катастрофы и сохранить биосферу пригодной для жизни. Это может быть и будет достигнуто на основе смены парадигмы о качестве жизни и путем введения системы экологических налогов.

Именно системное использование экологических налогов, будучи важнейшей составной частью законодательно-экономического механизма перехода к водородной цивилизации, будет целиком базироваться на обязательном переводе элитарного и массового сознания на водородно-экологические рельсы. Более того, концепция МАВЭ утверждает, что скорость формирования гуманитарно-культурного базиса будет в целом определять скорость движения человечества по экологически чистому вектору "водородная энергетика — водородная экономика водородная цивилизация".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гольцов В.А. Биосфера и нарастание парникового эффекта: возможна ли планетарная экологическая катастрофа? // Творческое наследие В.И. Вернадского и современность: Доклады Международной научной конференции (10–12 апреля 2001 г.), Донецк, 2001. – С. 386–392.
- Гольцов В.А. Планетарные аспекты перехода к водородной цивилизации будущего // Творческое наследие В.И. Вернадского и современность: Доклады Международной научной конференции (10–12 апреля 2001 г.), Донецк, 2001.–С. 433–439.
- Goltsov V.A., Veziroglu T.N., Goltsova L.F. Hydrogen civilization of the future – a new conception of the IAHE // Intern. Journal of Hydrogen Energy. 2006. Vol. 31. No. 2. P. 153–159.
- Goltsov V.A., Veziroglu T.N., Goltsova L.F. Hydrogen civilisation concept: historical and all-planetary aspects // Intern. Journal of Nuclear Hydrogen Production and Application. 2006. Vol.1. No.2. P. 112–133.
- 5. **Goltsov V.A.** Memorandum on a novel IAHE conception of a hydrogen civilisation of the future: historical aspects and the new challenges of the present day // Intern. Journal of Nuclear Hydrogen Production and Applications. 2008. Vol. 1. No. 4. P. 272–277.
- 6. Гольцов В.А. Концепция водородной цивилизации будущего: философский и гуманитарно-культурный базис. В кн.: Мудрость Дома Земля. О мировоззрении XXI века: Экогеософский альманах. Российскоукраинское издание / под ред. С.Г. Джуры, В.А. Янкиной и А.Б. Казанского. СПб-Донецк, 2007. С. 93–106.
- Малышев Ю.М. Синергетическая концепция мироздания. В кн.: Мудрость дома Земля. О мировоззрении XXI века. Экогеософский альманах. Вып. 4–5 / под ред. В.А. Зубакова. СПб–Донецк, 2003. С. 90–110.
- Экогеософский альманах Мудрость Дома Земля. О мировоззрении XXI века. Российско-украинское издание / под ред. С.Г. Джуры, В.А. Янкиной и А.Б. Казанского. СПб–Донецк, 2007. 192 с. Электронная версия: http://www.roerich.com.

Е.А. Евард, А.М. Добротворский, А.П. Войт, И.Е. Габис

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, Санкт-Петербург, Россия

## МЕХАНИЗМЫ АКТИВАЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ MgH<sub>2</sub> И AIH<sub>3</sub>

## АННОТАЦИЯ

Проведено экспериментальное (ТДС и СЭМ) и модельное исследование влияния зародышей металлической фазы или фрагментов чужеродного металла на поверхности частиц гидридного материала на кинетику выделения водорода из  $MgH_2$  и  $AlH_3$ . Показано, что металл служит облегченным каналом десорбции водорода. Получены кинетические параметры, пригодные для использования в инженерных расчетах.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Гидриды алюминия и магния находятся под пристальным вниманием исследователей благодаря высокому массовому содержанию водорода. Обширную библиографию по гидриду магния можно найти, например, в обзоре [1]. Многочисленные усилия предпринимаются для снижения температур выделения водорода, называемого также «активацией», однако, как правило, все они сводятся к механохимической обработке (помолу в шаровой мельнице) исследуемого гидрида в присутствии того или иного катализатора. Работы, объясняющие механизм снижения температуры десорбции, нам не известны. Данное исследование посвящено активации дегидрирования за счет образования металлических зародышей на поверхности частиц порошка гидридов магния и алюминия.

По кинетике взаимодействия водорода с металлами накоплен огромный экспериментальный материал и сделаны теоретические обобщения (см., например, [2]). Взаимодействие водорода с неметаллическими материалами исследовано гораздо слабее, однако имеющиеся работы, в том числе и наши [3], позволяют сформулировать общие законы. Основываясь на них, можно утверждать, что скорость десорбции водорода с каталитически активной поверхности металлов идет с существенно более высокими скоростями, чем с пассивной поверхности неметаллов. Гидриды магния и алюминия представляют собой ионно-ковалентные солеподобные соединения, поэтому естественно предположить, что десорбция водорода с их поверхности должна быть затруднена. Нужно учитывать также, что эти материалы покрыты пассивирующими загрязнениями и, вероятно, слоем окисла. Именно поэтому наши исследования основывались на предположении, что активация десорбции в той или иной форме основывается на формировании фрагментов или зародышей металлической фазы на поверхности частиц гидридного материала. Рассматривались 3 варианта активационного воздействия.

- механическое нанесение металла;
- кратковременный нагрев;
- механохимическая обработка.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали гидрид магния (4-5 масс.% металлического Mg), полученный прямым синтезом из механически измельченного магния и водорода высокой чистоты (99,999 %) при температуре 400-470 °С и давлении до 30 МПа. Состаренный гидрид алюминия (алан) был исходно произведен химическими методами. Материалы хранились в атмосфере инертного газа.

Проводились ТДС- и изотермические эксперименты по разложению алана и гидрида магния. Образцы с использованием перчаточных боксов и герметичных контейнеров помещались в экспериментальную установку с диапазоном рабочих давлений 10<sup>-5</sup> – 10<sup>5</sup> Па, откачивались до вакуума 10<sup>-4</sup> Па и выдерживались 3-4 ч. Десорбция водорода из гидрида осуществлялась путем линейного нагрева автоклава с образцом (20-50 мг) с помощью внешнего нагревателя, управляемого от ЭВМ. Для улучшения теплопередачи в автоклав перед началом эксперимента подавали водород при давлении 13.33 кПа. Источником водорода служил гидридный аккумулятор на основе LaNi5. Нагревался только автоклав (внутренний объем 3.5 мл), а в термостатированной рабочей камере с объемом 325 мл газ поддерживался при постоянной (близкой к комнатной) температуре. Выделение водорода из гидрида приводило к росту давления в рабочей камере. Давление регистрировалось с помощью емкостных датчиков Varian CeramiCel. Детальное описание эксперимента можно найти в [4].

Долю прореагировавшего материала  $\alpha$  оценивали по количеству выделившегося водорода с учетом разницы температур нагреваемого автоклава и термостатированной рабочей камеры. Исходное содержание водорода в образцах оценивали, относя количество выделившегося водорода к массе дегазированного металла. Для гидрида алюминия получили усредненное по всему ряду образцов значение 9,6±0,1 вес%, для гидрида магния 7,25±0,05 вес %. В случае долговременных десорбционных экспериментов с аланом при низких температурах доводили долю прореагировавшего материала до 60-80 % и затем догревали образец до более высокой температуры (200-250 °C) для оценки суммарного количества водорода и нормировки результатов.

Микроструктура гидридов при разных степенях декомпозиции и формирования (для гидрида магния) исследовалась методами электронной микроскопии в МРЦ "Нанотехнологии" (СПбГУ) и металлографии в Уфимском институте ИПСМ РАН.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Гидрид магния

Механическое нанесение металла.

Порошок гидрида помещался между двумя пластинами из никеля марки НВК вакуумной плавки, после чего верхняя пластина совершала движения по кругу относительно нижней. Процедура, проводимая в течение 5 мин приводила к появлению серого металлического блеска гидридного порошка и к сильному изменению температурной зависимость скорости выделения водорода. На рис. 1 приведены кривые дегазации исходного (кривая 1) и обработанного образцов (кривая 2). Видно, что такая нехитрая процедура приводит к сильному изменению десорбционного пика: температура максимума снизилась с 450 °C до 420 °C, а его ширина на полувысоте увеличилась вдвое.



Рис. 1. Снижение температуры выделения водорода из гидрида магния после механического нанесения никеля:  $I - MgH_2$ ;  $2 - MgH_2 + Ni$ 

## Активация коротким нагревом.

Процедура такой активации заключается в линейном нагреве образца до тех пор, пока из него не выделится необходимое количество водорода, после чего образец быстро охлаждается. Очевидно, что при выделении водорода из гидрида металла формируется металл, который и может служить каналом облегченной десорбции водорода. Таким образом, цель активации дегидрирования будет достигнута. Для гидрида магния доля водорода, выделяемого при активации, составляла примерно 15 %. На рис. 2 показана серия кривых при многостадийном разложении MgH<sub>2</sub>. Скорость нагрева для всех стадий была одинаковой (0.1 К/с). После выделения первой порции водорода и образования зародышей металлической фазы (кривая 1) последующая дегазация (кривая 2) начинается с существенно более низкой температуры. Финальная дегазация (кривая 3) начинается при еще меньшей температуpe.

Дополнительным аргументом того, что именно возникновение зародышей металлической фазы на неметаллическом материале при такой активации приводит к появлению канала облегченной десорбции, может служить аналогичная процедура, проведенная на гидриде с металлическим типом связи. На рис. 3 приведено семейство кривых для дигидрида-



Рис. 2. Снижение температуры выделения водорода из гидрида магния после кратковременного нагрева: 1 – частичная десорбция из исходного образца; 2 – повторная частичная десорбция с последующим охлаждением; 3 – финальная десорбция

эрбия. Исходный образец ErH<sub>2</sub> уже обладает металлическим типом связи [5,6], и поэтому кривые десорбции для первоначального и последующих нагревов практически совпадают.



Рис. 3. Многостадийное разложение  $ErH_2$ : цифры указывают номер нагрева: I - 3: выделение порциями около 20 %; 4 - финальная дегазация

#### Механохимическая обработка

Этот способ обработки приводит к разнообразным изменениям материала: измельчению, появлению чистых и поэтому более активных поверхностей, нанесению дополнительных частиц, могущих служить катализаторами, образованию стабильных и метастабильных фаз и т.п. На рис. 4 показаны десорбционные кривые гидрида магния и молотой смеси гидрид/углерод. На кривой 2 (MgH<sub>2</sub>/C сразу после помола) проявляется низкотемпературное плечо. После повторного гидрирования этого же образца до состава MgH<sub>1.4</sub>/C низкотемпературная фаза выделения отсутствует (кривая 3). Можно предположить, что часть гидрида магния и углерод в процессе помола образует композит, который необратимо выделяет водород при нагревании.



Рис. 4. Сравнение кинетики разложения гидрида магния и молотой смеси гидрид-углерод: 1 – MgH<sub>2</sub>; 2 – MgH<sub>2</sub>/C после обработки; 3 – после повторного гидридования Mg/C

Повторно гидрированные чистый магний и смесь Mg/C демонстрируют также различие в кинетике разложения, связанное, как мы полагаем, с уменьшением объема частиц и увеличением активной поверхности после помола (рис. 5).



Рис. 5. Дегазация после повторного гидрирования: *1* – MgH<sub>x</sub>; *2* – молотый MgH<sub>x</sub>/C

#### 3.2. Гидрид алюминия

#### Активация коротким нагревом

Процедура проводилась аналогично обработке гидрида магния, и также первоначальный нагрев (рис. 6, кривая 1) приводил к появлению облегченного канала десорбции в виде зародышей металлической фазы; при последующем нагреве (рис. 6, кривая 2) десорбция становится заметной при существенно более низкой – примерно на 50 °C – температуре. Явно выраженное плечо на заднем фронте финальной десорбции (кривая 2) связано, вероятнее всего, с тем, что часть порошинок не активировалась при первоначальном нагреве, и десорбция с них началась позже.



Рис. 6. Снижение температуры выделения водорода из гидрида алюминия после кратковременного нагрева: 1 – частичная десорбция из исходного образца с последующим охлаждением; 2 – финальная десорбция

#### Механохимическая обработка

На рис. 7 приведены кривые дегазации неактивированного гидрида алюминия (кривая 1), термически активированного (кривая 2) и молотого с окислом титана (кривая 3). Как и в случае с магнием, эффект помола оказывается сильнее термической активации.



Рис. 7. Разложение гидрида алюминия: *1* – неактивированного; *2* – термически активированного; *3* – молотого с TiO<sub>2</sub> [7]

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С помощью десорбционных экспериментов показано, что описанные выше способы активации приводят к снижению температур, при которых происходит десорбция водорода. Для подтверждения того, что короткий нагрев действительно приводит к формированию зародышей металлической фазы на частицах гидрида, была проведена электронная микроскопия образцов. На рис. 8 приведена металлография гидрида магния.

Видно, что кратковременный нагрев исходных частиц гидрида приводит к формированию одного или нескольких зародышей металлической фазы.



Рис. 8. Фотография в оптическом микроскопе шлифа частично разложенного гидрида магния (примерный состав MgH<sub>1,3</sub>). Светлые области – α-Mg; темные – β-Mg

Частицы исходного гидрида алюминия имеют правильную форму (рис. 9). Дегидрирование приводит к появлению многочисленных зародышей металлической фазы на их поверхности (рис. 10).



Рис. 9. Электронная микроскопия исходного AlH<sub>3</sub>



Рис. 10. Электронная микроскопия частично разложенного гидрида алюминия (примерный состав AlH<sub>1.8</sub>)

Зародыши металла на частицах гидридов магния и алюминия представляют собой облегченные каналы выделения водорода. Кинетика дегидрирования магния и феноменологическая модель подробно описаны в нашей статье [4]. Получены следующие оценки для десорбции водорода через металлические каналы:  $E_d = 185 \pm 10 \text{ кДж/моль}$ , предэкспоненциальный множитель  $b_0 = 10^{-11.0 \pm 05} \text{ см}^4 \text{ с}^{-1}$ . Многочисленные зародыши на поверхности гидрида алюми-

ния существенно усложняют соответствующую модель, которая находится в стадии проработки. Предварительные оценки для десорбции водорода с поверхности алюминия следующие:  $E_d = 45 \text{ кДж/моль}$ , предэкспоненциальный множитель  $b_0 = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^4 \text{c}^{-1}$  [7].

Механохимическая обработка исследуемых гидридов с катализатором представляет собой сложный процесс, и не представляется возможным однозначно ответить на вопрос о механизме активации десорбции водорода. Например, заметная активация, достигнутая в работе [8] при использовании оксида титана в качестве катализатора для  $MgH_2$ , вызывает сомнения об уместности применения здесь этого термина, поскольку TiO<sub>2</sub> должен вести себя пассивно по отношению к водороду. Ускорение процесса десорбции в этом случае можно объяснить несколькими факторами, в частности:

•удачными абразивными свойствами оксидов, приводящими к более или менее сильному измельчению исходного гидридного порошка;

•раскалыванию исходных частиц порошка и появлению чистых и поэтому более активных поверхностей;

•восстановлением оксида до металлического состояния в процессе шарового помола.

Поскольку температура выделения водорода из стехиометрического AlH<sub>3</sub> невысока, при шаровом помоле может происходить частичная декомпозиция гидрида, и на частицах гидрида возникают зародыши металла. Т.е. механохимическая обработка алана в этом смысле сходна с термической активацией.

Магний-углеродный композит, образованный путем помола с графитом, исследовался многими авторами [1, 9-11]. Отмечалось измельчение, образование метастабильной водородсодержащей фазы, улучшение коэффициента теплопроводности в прессованных таблетках из MgH<sub>2</sub>/C, однако эти факторы не влияют на кинетику выделения водорода. Улучшение кинетики сорбции/десорбции водорода в Mg/C, связано, вероятнее всего, с теми же факторами, что и в системе Al/TiO<sub>2</sub>, т.е. с восстановлением окислов, измельчением, раскалыванием и образованием зародышей металлической фазы как при термической активации.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Появление зародышей металлической фазы или фрагментов чужеродного металла на поверхности частиц MgH<sub>2</sub> и AlH<sub>3</sub> оказывает сильное влияние на кинетику дегидрирования, поскольку служит облегченным каналом десорбции водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 09-03-00947-а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // Int J Hydrogen Energy. 2007. N 32. P. 1121–1140.

- Взаимодействие водорода с металлами / В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова и др.; под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987.
- Габис И.Е. Перенос водорода в пленках графита, аморфного кремния и оксида никеля // ФТП. 1997. Т.31. Вып. 2. С. 145-151.
- Евард Е.А., Габис И.Е., Мурзинова М. А. Кинетика выделения водорода из стехиометрического и нестехиометрического гидрида магния // ФХММ. 2007. Т 43. № 5. С.25-29.
- Metal hydrides / Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowits G.G. New-York: Academic Press, 1968.
- Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980.
- Добротворский М.А., Игнатьева А.А., Войт А.А., Габис И.Е. Влияние механической обработки с катализатором на кинетику десорбции водорода в AlH<sub>3</sub> // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: Доклады международной конференции IHISM-08, Саров, 2009. С. 160-170.

- Oelerich W., Klassen T., Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials // J Alloys and Compounds. 2001. N 315. P. 237–242
- 9. Klyamkin S.N., Tarasov B.P., Straz E.L. et al. Ball milling synthesis and properties of hydrogen sorbents in magnesium hydride-graphite system // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAEE. 2005. №1 (21). P.27-29.
- Toè S. Dal, Russo S. Lo, Maddalena A. et al. Hydrogen desorption from magnesium hydride–graphite nanocomposites produced by ball milling // Materials Science and Engineering. 2004. V. B 108. P.24-27.
- 11. Chaise A., de Rango P., Marty Ph. et al. Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite // Int J Hydrogen Energy. 2009. in press, available at www.sciencedirect.com.

# Л.Е. Исаева<sup>1</sup>, Д.И. Бажанов<sup>1</sup>, Э.И. Исаев<sup>2,3</sup>, С.В. Еремеев<sup>4</sup>, С.Е. Кулькова<sup>4</sup> И.А. Абрикосов<sup>3</sup>

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), Москва, Россия (1) Московский институт стали и сплавов (технологический университет), Москва, Россия (2) Институт Линчопинга (факультет физики, химии и биологии), Линчопинг, Швеция (3) Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия (4)

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ДЕФЕКТНОЙ ФАЗЫ ГИДРИДА ПАЛЛАДИЯ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

## АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты первопринципного исследования атомных, электронных и динамических свойств дефектной фазы гидрида палладия  $Pd_3VacH_4$  с группой симметрии  $L1_2$ , наблюдавшейся экспериментально. Изучены энтальпия образования, квантовые и электронные свойства этого гидрида, а также фононные дисперсионные соотношения. Исследовано влияние заполнения структуры дефектной фазы атомами водорода на термодинамическую стабильность этой фазы в основном состоянии и под давлением. Показано, что положение атомов водорода в структуре дефектной фазы может существенным образом повлиять на ее стабильность и может стать причиной дальнейшего фазового перехода.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Гидриды металлов, благодаря своим уникальным свойствам, на протяжении нескольких десятилетий привлекают внимание как с прикладной, так и фундаментальной точки зрения. Известно, что плотность водорода в гидридах металлов может быть больше плотности водорода в жидком состоянии [1]. Поэтому возникла идея использования гидридов металлов для хранения водорода [2]. Однако хранение водорода в металлах может приводить к нежелательным изменениям физических и механических свойств материала, например, к охрупчиванию. Экспериментально установлено, что процесс гидрогенизации может существенно повлиять на равновесную концентрацию вакансий в металлах, вплоть до 18 % [3]. Этот эффект был обнаружен во многих металлах (Pd, Ni, Cu, Rh, Mn и т.д. [4]) и сплавах (Pd-Rh, Pd-Pt [3]), что доказывает общность этого явления. Другое интересное явление, связанное с процессом наводораживания, — это процесс упорядочения вакансий в гидридах. В работе [3] было впервые экспериментально подтверждено существование дефектной фазы гидрида палладия Pd<sub>3</sub>VacH<sub>4</sub>, в которой, как предположили авторы, атомы водорода занимают октаэдрические пустоты. Однако проблема точного расположения атомов водорода в дефектной фазе еще не решена. В частности, было показано [5], что в ОЦК железе, в котором также образуется дефектная фаза, водород занимает тетраэдрические междоузлия. Поэтому в данной работе было проведено исследование динамической стабильности дефектной фазы гидрида палладия, в которой атомы водорода занимают либо октаэдрические, либо тетраэдрические пустоты.

#### 2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Первопринципные расчеты проведены в рамках теории функционала плотности [6,7] и теории возмущений в функционале плотности [8]. В работе использовалось программное обеспечение Quantum ESPRESSO [9]. Ультрамягкие псевдопотенциалы, предложенные Вандербильтом, были использованы для учета электрон-ионного взаимодействия [10]. Приближение локальной плотности [11], дающее значение энергии образования вакансии в матрице Pd 1.82 эВ, близкое к экспериментальному значению 1.85 эВ [12], было использовано для учета обмен-корреляционных эффектов. Набор плоских волн с максимальной кинетической энергией 40 Рид был использован для описания волновых функций электронов в периодическом кристалле. Для учета локализованного заряда d-электронов палладия мы использовали плоские волны с энергией 800 Рид. Для проведения интегрирования по зоне Бриллюэна была использована сетка 12x12x12 k-точек, сгенерированная по методу Монкхорста-Пака [13]. Расчет фононных спектров проводился с помощью метода линейного отклика с использованием сетки 4х4х4 q-точек [14]. В данной работе мы рассмотрели вакансионно упорядоченную фазу Pd<sub>3</sub>VacH<sub>4</sub>, в которой атомы водорода занимают либо четыре октаэдрические поры, либо четыре тетраэдрические. Для расчета энтальпии образования дефектной фазы мы использовали следующую формулу:

$$\Delta H_{SAV} = \frac{E(Pd_3VacH_4)}{4} - \frac{3}{4}E(Pd) - \frac{E(H_2)}{2}.$$

В формуле *E*(Pd), *E*(Pd<sub>3</sub>VacH<sub>4</sub>) и *E*(H<sub>2</sub>) – полные энергии соответствующей системы. Энтальпия системы рассчитана на один атом водорода.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально нами была рассмотрена структура Pd<sub>3</sub>VacH<sub>4</sub>, предложенная в работе [3], в которой атомы водорода занимают 4 октаэдрических междоузлия, как это показано на рис.1,*a*. Равновесный параметр решетки в наших расчетах составляет 3.92Å, что близко к экспериментальному 4.02Å [3]. Различие между рассчитанным теоретически и экспериментальным значениями составляет 2.5 %, что находится в пределах ошибки, характерной для приближения локальной плотности. Значение энтальпии образования такого гидрида -0.40 эВ, которое более чем в два раза отличается от величины -0.15 эВ, полученной в работе [15]. Различие в результатах может быть объяснено использованием различных приближений к обмен-корреляционным эффектам. В наших расчетах, как отмечалось ранее, было использовано приближение локальной плотности, в то время как в работе [15], использовалось обобщенное градиентное приближение.

Для изучения динамической стабильности такой фазы нами был рассчитан фононный спектр дефектной фазы гидрида палладия для равновесного параметра решетки. Как видно из рис. 2, возникает смягчение вблизи точек высокой симметрии М(0.0, 0.5, 0.5) и R(0.5, 0.5, 0.5), что обычно связывают с динамической нестабильностью системы. Поэтому мы провели ряд дополнительных расчетов фононных спектров в интервале давлений от -11 ГПа до 21 ГПа, что соответствует в нашем случае изменению параметра решетки от 3.80 Å до 4.00 Å. Однако избежать мягких мод в точках М и R снова не удалось Для того, чтобы оценить интервал давлений, в котором исследуемая фаза может стабилизироваться, мы построили график зависимости частоты атомных колебаний в точке высокой симметрии R от приложенного давления (рис. 3). Из этого графика видно, что частота колебаний достигает своего наименьшего по абсолютной величине мнимого значения в отсутствие внешнего давления, то есть в основном состоянии. Поэтому расположение водорода в октаэдрических междоузлиях приводит к динамической дестабилизации кристаллической решетки. Такая структура не является термодинамически стабильной, в ней возможны различные фазовые переходы. Однако важно учитывать, что расчеты проведены в гармоническом приближении и, возможно, учет ангармонического вклада может привести к стабилизации данной дефектной фазы.

Так как в некоторых работах [5] предсказывалось возможное заполнение атомами водорода тетраэдрических междоузлий, то мы в нашей работе также рассмотрели такую возможность. Атомная структура дефектной фазы гидрида палладия схематически изображена на рис. 1,  $\delta$ ).

Равновесный параметр решетки такой фазы 4.04Å, что близко к экспериментальной величине 4.02Å. Энтальпия образования в наших расчетах оказалась равной -0.25 эВ. Фононный спектр дефектной фазы  $Pd_3VacH_4$ , в которой атомы водорода занимают четыре тетраэдрические поры, при равновесном параметре решетки приведен на рис. 4. Как видно, этот спектр не содержит мнимых мод, а значит, фаза является динамически стабильной. Однако в точке высокой симметрии M(0.0, 0.5, 0.5) низко-



Рис. 1. Атомная структура дефектной фазы гидрида палладия  $Pd_3VacH_4$ . Атомы водорода занимают октаэдрические (a), тетраэдрические ( $\delta$ ) междоузлия



Рис. 2. Фононный спектр дефектной фазы  $Pd_3VacH_4$ , в которой атомы водорода занимают октаэдрические междоузлия



Рис. 3. Зависимость частоты низколежащей моды в точке R(0.5, 0.5, 0.5) от давления

лежащая акустическая ветвь имеет довольно малую частоту, равную 0.243 THz. Это значит, что небольшие возмущения, например давление, могут дестабилизировать фазу или, наоборот, сделать ее более стабильной. Поэтому мы провели дополнительные расчеты частоты колебаний атомов в точке M для параметра решетки в интервале от 4.01Å до 4.09Å, что соответствует давлению от 4ГПа до -6ГПа. Как видно из рис. 5 растяжение решетки приводит к увеличению частот колебаний, а значит, к стабилизации дефектной фазы. Это означает, что термический фактор, а также давление могут сильно влиять на динамическую стабильность дефектной фазы гидрида палладия  $Pd_3VacH_4$ .



Рис. 4. Фононный спектр дефектной фазы Pd<sub>3</sub>VacH<sub>4</sub>, в которой атомы водорода занимают тетраэдрические междоузлия



Рис. 5. Зависимость частоты низколежащей моды в точке M(0.0, 0.5, 0.5) от давления

### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первопринципными методами, основанными на теории функционала плотности и теории возмущений в функционале плотности, проведено исследование особенностей фононного спектра дефектной фазы гидрида палладия  $Pd_3VacH_4$ . Изучено влияние локального окружения атомов водорода на динамическую стабильность этой дефектной фазы. Показано, что заполнение водородом тетраэдрических пустот приводит к стабилизации дефектной фазы  $Pd_3VacH_4$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Latroche M.J. //Phys.Chem.Solids. 2004. Vol. 65. PP. 517-522.
- Wiswall R., //Hydrogen storage in metals. Berlin. 1978. № 29. PP. 201-242.
- 3. Fukai Y., Okuma N., //Phys.Rev.Lett. 1994. Vol.73. PP. 1640-1643.
- 4. Harada S., Ono D., Sugimoto H., Fukai Y., //J.Alloys Compd. 2007. № 446. P. 474.
- Jiang D.E., Carter E.A. //Phys.Rev.B. 2004. Vol.70. P. 064102.
- Hohenberg P., Kohn W. //Phys.Rev. 1964. Vol.136. P. B864.
- Kohn W., Sham L.J. //Phys.Rev. 1965. Vol.140. P. A1133.
- 8. Baroni S., de Gironcoli S., Dal Corso A., Gianozzi P. //Rev.Mod.Phys. 2001. Vol.73. PP. 515-562.
- 9. Baroni S., Dal Corso A., Gironcoli S. http://www.pwscf.org.
- 10. Vanderbilt D., //Phys.Rev.B. 1990. Vol.41. P. 7892.
- 11. **Perdew J.P., Zunger A.** //Phys.Rev.B. 1981. Vol.23. P. 5048.
- 12. Schaefer H.E. //Phys.Stat.Sol (A). 1987. 102. P.47
- Monkhorst H., Pack J. //Phys.Rev.B. 1976. Vol.13. P. 5188.
- Gianozzi P., De Gironcoli S., Pavone P., Baroni S. // Phys.Rev.B. 1991. 43. P. 7231.
- 15. **Zhang C., Alavi A.**, //J.Am.Chem.Soc., 2005. №127. PP. 9808-9817.

*А.Н. Каленчук, В.И. Богдан, А.Л. Тарасов, Л.М. Кустов* Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

ООО «ЭНВАЙРОКЕТ», г. Москва

# ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА ДЛЯ ТРАНСПОРТА

## АННОТАЦИЯ

Исследована активность катализаторов в реакции дегидрирования пергидротерфенила.

#### введение

В связи с проблемами поиска новых источников энергии, создания экологически чистого транспорта и топливных элементов в последнее время значительный интерес привлекает водород и системы его хранения. В ряду наиболее известных систем хранения водорода наиболее высокую ёмкость по водороду (6-8 вес.%) позволяет достичь химический способ, основанный на проведении обратимых реакций гидрирования — дегидрирования конденсированных ароматических соединений в каталитических композитных системах [1]. В качестве субстрата для данного способа хранения водорода возможно использование доступных химических соединений, содержащих ароматические ядра (конденсированные и полициклические, ароматические полимеры, например полифенилены), способных обратимо и многократно гилрироваться-дегидрироваться. Пергидротерфенил (ПГТ) является наиболее перспективным в ряду этих соединений [2].

Показано [3], что наибольший интерес для хранения водорода в каталитических композиционных материалах представляют катализаторы, содержащие благородные металлы (Pt, Pd и др) на углеродных носителях с высокой удельной поверхностью (например, сибуните, активированном угле). Важнейшим показателем является высокая активность катализаторов, которая обеспечит короткое время разрядки водорода из устройств его хранения и возможность снижения температуры процесса. Высокая селективность является условием возможности многократного использования этих систем без потерь субстрата, который возможен в случае протекания побочных реакций крекинга, гидрогенолиза и коксообразования. Установлено [4], что в замкнутой стационарной системе реакции гидрированиядегидрирования в закрытом объёме каталитическая активность Pt и Pd катализаторов в реакциях гидрирования и дегидрирования некоторых субстратов зависит от дисперсности нанесенного металла. Для структурно-чувствительных реакций, которые, как предполагается, протекают на ансамбле атомов на поверхности металла и к которым относятся реакции гидрирования-дегидрирования ароматических соединений, активность катализатора зависит от структуры поверхности металла и определяется не только общим количеством доступных для реакции поверхностных атомов металла. Также показано, что наблюдается прямая корреляция активности Pt/C и Pd/C катализаторов в реакции дегидрирования пергидротерфенила при степенях превращения ниже 30 % и дисперсности металлических платины и паллалия.

Целью данной работы являлось сопоставление каталитической активности в реакции дегидрирования пергидротерфенила в проточной установке.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Катализаторы

Для изучения влияния различных металлов на процесс дегидрирования ПГТ были использованы коммерческие катализаторы с различным содержанием активных компонентов, а также приготовлен ряд катализаторов на основе Pt в качестве активного компонента, диспергированного на поверхности различных носителей (углеродный носительмногостенные нанотрубки, углерод марок БАУ, АРБ, оксид алюминия) (табл. 1). В качестве основного способа приготовления катализаторов была использована методика нанесения Pt, основанная на нанесении предшественников металлов из водных растворов хлоридных комплексов с последующим восстановлением водородом [5].

Предварительная активация проводилась непосредственно в стальном проточном реакторе восстановлением в токе водорода (40-50 мл/мин) со скоростью нагрева 2-5 град/мин.

Таблица 1. Типы использованных катализаторов

N⁰	Катализатор	Насыпная плот-	Состав катализатора, %	Предварительное
		ность, $\Gamma/cm^3$		восстановление
1	Pt/C	0,28	10Pt/90С (уголь БАУ)	Газофазное, 320°С, 2ч
2	Pt/C	0,42	10Pt/C (Aldrich)	Газофазное, 320°С, 2ч
3	Pt/C	0,42	5Pt/С (многостенные нанотрубки)	Газофазное, 320°С, 2ч
4	Pt/C	0,55	5Pt/С (уголь АРБ)	Газофазное, 320°С, 2ч
6	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	5Pt /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Газофазное, 320°С, 2ч

#### Определение каталитической активности

Образец катализатора (6 см<sup>3</sup>) загружали в реактор — стальную трубку диаметром 10 мм и длиной 230 мм. Реактор помещали в печь и нагревали до температуры 320°С. В нижней части реактора помещалась кварцевая вата. Используемый метапергидротерфенил был получен полным гидрированием мета-терфенила, 99 % (Aldrich) в автоклаве R-201 (Reactiong Engeneering, Co). Термопара помещалась в центр слоя катализатора, чтобы обеспечить точный температурный контроль в ходе реакции. На выходе из реактора водород и продукты реакции разделялись в ловушке, имеющей возможность подогрева до температуры 90-160 °C, чтобы предотвратить осаждение легколетучих компонентов реакции дегидрирования. Перед началом реакции катализатор активировался в токе водорода при давлении 0,5 МПа. Объем выделившегося водорода определяли с помощью барабанного счётчика газа типа РГ7000 (рис. 1).



Рис. 1 Принципиальная схема каталитической установки для проведения реакции дегидрирования в проточном режиме: *1* – газовый баллон с гелием, азотом; *2* – редуктор высокого давления; *3* – насос высокого давления; *4* – емкость с субстратом; *5* – манометр; *6* – металлический реактор; *7* – термопара хромель-алюмель; *8* – электропечь; *9* – терморегулятор печи; *10* – мембранный клапан; *11* – шестиходовой кран; *12* – газовый хроматограф; *13* – сепаратор; *14* – измеритель объема — газовый счётчик

#### Хроматографический анализ

Продукты реакции анализировали на хроматографе Кристалюкс-4000М с использованием капиллярной колонки ZB-5 (ZEBRON, USA) на пламенноионизационном детекторе (ПИД). Анализ выполняли в программируемом режиме температуры - 70-220 °C при скорости нагрева 6 °C/мин. Отдельные пробы катализата для детальной идентификации полугидрированных и побочных продуктов дегидрирования пергидротерфенила проводили на хромасс-спектромете FOCUS DSQ II с капиллярной колонкой TR-5ms. Чистоту выделяемого водорода в реакции дегидрирования определяли методом газовой хроматографии с детектором по теплопроводности на насыпной колонке Poropak Q.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в наших работах по исследованию полиароматических углеводородов в качестве химических систем хранения водорода [1-3] было показано, что как и в замкнутой системе автоклавного типа, так и в проточных условиях в реакции дегидрирования пергидротерфенила на Pt-содержащих катализаторах наблюдаются высокие показатели ёмкости субстрата по водороду. В табл. 2 представлены данные о выделения водорода в ходе реакции дегидрирования метапергидротерфенила. Основным продуктом полного дегидрирования циклана является мета-терфенил. В качестве побочных продуктов реакции дегидрирования пергидротерфенила образуются частично гидрированные формы мета-терфенила — цикло- и бициклогексилбензолы. В более жёстких условиях проведения реакции (повышенная температура, минимальная скорость подачи субстрата) наблюдались следовые количества продуктов крекинга — бифенил, бензол.

Следует отметить, что между концентрацией активного компонента на поверхности катализатора и его активностью в реакции дегидрирования и, как следствие, объёмом выделяемого водорода нет линейной зависимости. Различная активность образцов в реакции дегидрирования пергидротерфенила в проточной установке связана как с содержанием Pt, так и с её диспергированием на поверхности разных носителей в катализаторах. Катализаторы с более высоким содержанием платины показывают большую степень превращения пергидротерфенила и большую селективность образования мета-терфенила. Снижением концентрации активного компонента катализа-

Ma	L'ana munanan	Насыпная	Время подачи	Объём	Конверсия пер-	Селективность
JNO	катализатор	г/см <sup>3</sup>	субстрата, мин	водорода, л/час	терфенила, %	мета-терфенила, %
1	10Pt/С (БАУ)	0,28	60	2,88	98	92
			300	2,70	70	70
2	10Pt/C (Aldrich)	0,42	90	4,57	/8	/5
``````````````````````````````````````	· · · ·		300	3,58	8 /	68
3	5Pt/C (upuotpucieu)	0.42	90	5,04	86	78
5 51 UC (нанотруски	51 СС (нанотруски)	0,42	210	3,61	87	63
4	SDUC (ADE)	0.55	90	4,62	82	71
4	эрт/С (АРБ)	0,55	210	4,22	89	83
5	5Dt/A1 ()	0.52	60	2,34	45	38
3	SPUAI <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55	150	2,26	43	36

Таблица 2. Активность нанесённых катализаторов в реакции дегидрирования мета-пергидротерфенила

тора обуславливается подавляющее образование полугидрированных форм мета-терфенила. В то же время при уменьшении содержания платины увеличиваются показатели выделяемого водорода. Следует отметить большую стабильность работы катализатора в ходе длительного эксперимента по дегидрированию мета-пергидротерфенила при снижении содержания платины на поверхности носителя.

Полученные показатели в ходе управляемой реакции дегидрирования в проточном реакторе наглядно свидетельствуют о практической возможности использования химического способа хранения водорода во всевозможных вариантах энергетических установок автономного питания на транспорте, промышленных предприятиях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.Богдан В.И., Кустов Л.М., Кустов А.Л., Тарасов А.Л. Каталитический композитный материал для хранения водорода и способ хранения водорода в каталитических системах на основе реакций гидрирования-дегидрирования органических соединений. Патент РФ на изобретение приоритет от 30.04.2004.

- 2. Тарасов А.Л., Кустов Л.М., Богдан В.И., Кустов А.Л. Материалы для хранения водорода на основе каталитических композитов и способ хранения водорода в каталитических композитных системах на основе реакций гидрирования-дегидрирования ацетиленовых соединений. Патент РФ на изобретение №2005130341 приоритет от 30.09.2005.
- 3.Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Кустов А.Л., Богдан В.И. Способ хранения водорода путём осуществления каталитических реакций гидрирования-дегидрирования ароматических субстратов под воздействием СВЧ(ВЧ) излучения. Патент РФ на изобретение №200513030340 от 30.09.2005.
- 4.Влияние дисперсности металлов на активность Pt/C и Pd/C катализаторов в реакции дегидрирования пергидротерфенила / А.Л. Тарасов, О.А. Кириченко, Н.Н. Толкачев и др. // Журнал физической химии. (2009) (в печати).
- 5.Зелинский Н.Д., Турова-Поляк М.Б. Подготовка катализаторов по методике Зелинского – Туровой-Поляк. Собрание трудов академика Н.Д.Зелинского, 3 (1955).

# Yu. S. Nechaev

G.V. Kurdjumov Institute of Metals Science and Physics, I.P. Bardin Central Scientific-Research Institute for Ferrous Metallurgy

# ON A FURTHER REVEALING THE MECHANISMS OF THE HYDROGEN INTE-RACTIONS WITH CARBONACEOUS AND METALLIC MATERIALS, RELEVANCE TO THE STORAGE AND SAFETY PROBLEMS

(an appeal on a cooperative research project)

#### ABSTRACT

The project is devoted to analytical revealing the atomic and nanostructural mechanisms of physical and chemical interactions of hydrogen with carbonaceous nanomaterials and steels, relevance to solving some environmental and safety effects of a Hydrogen Economy, which could greatly reduce the emission of carbon dioxide and therefore play a major role in tackling global warming. The effects are related to problems of hydrogen storage, transport and safety, including compatibility of steels with hydrogen and natural gas.

#### BACKGROUND

"The hydrogen economy" is a proposal for the distribution of energy by using hydrogen ( $H_2$ ). Hydrogen gives off energy when it is combined with oxygen (forming water), but the hydrogen itself has to produced, which requires more energy than is released when it is used as a fuel. And it can be produced by ecologically clean methods, for instance, by electrolytic splitting water on tidal or nuclear power stations.

Some futurists promote hydrogen as a potential fuel for motive power (including cars, boats and airplanes), the energy needs of buildings and portable electronics. They believe a hydrogen economy could greatly reduce the emission of carbon dioxide and therefore play a major role in tackling global warming.

As is known [1-3], hydrogen (H<sub>2</sub>) has recently been intensively investigated as an ideal secondarily derived renewable energy source (carrier). Out of the problems to be solved for the industrial utilisation of hydrogen energy, the development of an effective hydrogen storage system (or technology) is the most important problem [1-3]. The U.S. Department of Energy (DOE) has established different targets and requirements for on-board hydrogen storage systems in ecologically clean fuel-cell-powered vehicles. Their strategic objectives for the year 2010 include a minimum "gravimetric" capacity (weight of stored H<sub>2</sub>/system weight) of 6 wt % and a "volumetric" capacity (density) of 45 kg H<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>. These values are referred to the whole system, including the storage medium, the vessel, refuelling infrastructures, any regulators, electronic controllers, sensors, et cetera (www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells). Therefore, it is important to emphasize that for the achievement of the system-level targets, the gravimetric and volumetric capacities of the storage material (medium) alone must clearly be higher than the established system-level improvements. In addition to weight, volume and cost, there are also several important DOE targets defined by vehicular requirements: namely, hydrogen charging and discharging rates, durability, safety and operability over temperatures and pressures.

For last about 10 years, various storage strategies and technologies have been proposed and tested, but to date none of the approaches have fulfilled all of the DOE requirements and targets for either transportation or utility use. As is concluded in a paper on the U.S. National hydrogen storage project [1], DOE agrees with the National Academies' recent recommendation [2] that it should be continued to elicit new concepts and ideas, because success in overcoming the major stumbling-block on onboard storage is crucial for the future of fuel cells in transportation systems. The development of hydrogen-fueled vehicles and portable electronics will require new materials, and especially, nanomaterial that can store large amount of hydrogen at ambient temperatures (about room ones) and relatively low pressures (not higher than about 15 MPa (150 at)), and provide satisfactory safety, small volume, low weight, and fast kinetics for recharging.

At the present, the hydrogen on-board storage is realized mainly by the use of rather expensive composite vessels with molecular gaseous hydrogen under pressure about 70-80 MPa (700-800 at). Obviously, it is not suitable with respect to both cost, and safety requirements [1].

For last about 10 years, graphite, carbon nanotubes, and nanofibers have been investigated (by a number of researchers in different countries) as potential adsorbent structures (see, for instance, analytical review [4], and [5-8]). Even though some reports claim very high storage capacity, such findings have not been supported and understood (within physics and chemistry) by the majority of investigators. Recently, however, hydrogen storage in nanostructured carbon has attracted renewed interest because of new developments in nanotechnology research, and the significant advantage of this light weight and reasonably inexpensive material.

According to a physical-chemical analysis [4-8], the most suitable technology of the effective hydrogen sto-

rage (satisfying to the majority of DOE requirements [1]) could be the hydrogen multilayer intercalation with carbonaceous nanostructures (graphite nanofibers (Fig. 1), carbon nanotubes and some others), that is relevance for the development of super-adsorbents for fuel-cellpowered vehicles. In this case, the carbonaceous superadsorbents (the carbon-based nanomaterials) could be into steel vessels with hydrogen pressure about 10-15 MPa (100-150 at) [4]. It is obviously much more acceptable with respect to both cost, and safety requirements [1], in comparison with the composite vessels with high hydrogen pressure (700-800 at). This technology could be used for the efficient hydrogen storage for mobile applications (fuel cells on-board of hydrogen-powered vehicles), which has remained one of the technical issues that must be solved for promotion of a clean, environmentallyfriendly hydrogen economy. And it could also benefit other industries based on hydrogen generation from water splitting, using either nuclear or tidal energy.

On the other hand, as has been emphasized in [4-8], a number of researchers don't believe in a real possibility of the hydrogen multilayer intercalation with carbonaceous nanostructures at ambient pressures and temperatures, and even that it is out of physics and chemistry predictions.

At the same time, there is a real probability (see, for instance, analytical review [9], and [10-14]) of the hydrogen embrittlement and failure of steel vessels under such hydrogen pressure (Fig. 2). In particular, it is exhibited in the hydrogen embrittlement and stress-corrosion failure of steel tubes in main gas pipelines [9], (Fig. 3), where the pressure of the natural gas (with some percentage of hydrogen) reaches about 80 at. By the way, there are proposals, for the nearest future, to use the gas mains for hydrogen transportation.

Therefore, the study (revealing) of the physical mechanisms of hydrogen embrittlement and degradation of the physical-mechanical properties of metallic materials is a fundamental scientific problem that has been intensively studied around the world for the last several decades [9].

As formulated in the Proceedings of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use (in the chapter devoted to safety in the hydrogen economy), hosted in 2003 by the U.S. Department of Energy [3], corrosion and hydrogen embrittlement of metallic materials are closely related to certain elements of their micro- and nanostructure and, in particular, to segregation and diffusion processes running on the inner nanostructural interfaces (grain boundaries and the like) and associated nanodefects of the dislocation type; it is noted that the mechanisms of these processes have been insufficiently examined. In the chapter of Ref. [3] devoted to potential interactions, it is also pointed out that fundamental knowledge about the nature of hydrogen embrittlement of metals and welded joints (structures) is needed to standardize the materials used in building a hydrogen infrastructure. In the chapter in Ref. [3] devoted to the principal research problems in accumulating (storing) hydrogen, it is noted that fundamental research on the mechanisms of hydrogen degradation and destruction of metals and alloys is needed in order to improve structural materials used in building reservoirs, containers, and vessels for storing hydrogen (Fig. 2).

In this connection, the U.S. DOE formulated and recommended [3] the main areas of fundamental research into the physical mechanisms of the process of mass transfer of hydrogen in metallic materials and the hydrogen-initiated processes of degradation of properties and disintegration of metals and alloys (Figs. 2, 3).

It should be also noted [9] that the technological compatibility of metallic materials and hydrogen is becoming a pressing problem. For instance, it was discussed at the 2nd International Conference on Hydrogen Safety (Spain, 2007) and at the 16th World Hydrogen Energy Conference: Expanding Hydrogen (review [4]).

There are reasons to believe [3, 9-14], that the mechanisms of the processes of hydrogen embrittlement (Fig. 2), the degradation of properties, and the technological processes of hydrogen treatment of metallic materials have been studied insufficiently. This situation manifests itself most vividly in relation to the important scientific and technological problems of aging, hydrogen embrittlement, stress corrosion, and failure of pipeline steels (Fig. 3). It concerns the fields of the zero-emission fuelcell-powered vehicles, tidal power stations (in the case of producing there hydrogen by electrolysis of water), nuclear power plants ("a nuclear-hydrogen power"), different hydrogen infrastructures, airspace engineering (with using hydrogen), and tackling the stress-corrosion accidents of the main gas (potentially, hydrogen) pipelines in Russia (Fig. 3), USA, EU and other countries.

Summary, the further studies are necessary on revealing the atomic and nanostructural mechanisms of interactions of hydrogen with carbonaceous nanomaterials and metallic alloys (steels), that is important for promotion of a clean, environmentally-friendly hydrogen economy in the post-economic-crisis nearest future.

#### **OBJECTIVES**

The main objective of the Action is to establish an international multi-disciplinary research of fundamental aspects of an effective and safety hydrogen storage in systems, including relevant carbon based nanomaterials (as the adsorbent storage medium) and relevant steel vessels (containers) at ambient temperatures and hydrogen pressures, relevance to the majority of the U.S. DOE requirements. It will be performed to get a fundamental understanding (revealing) of the atomic and nanostructural mechanisms of the physical and chemical interactions of hydrogen with carbonaceous nanomaterials and metallic alloys (steels), with the <u>aim to demonstrate</u> the real possibility of such an efficient systems (technology) of hydrogen storage. It will be some fundamental basis, relevance for solving some environmental and safety effects of a Hydrogen Economy. The effects are related to the actual problems (in Russia, India, China, USA, EU, and others) of the hydrogen storage, transport and safety, in-
cluding the problem of compatibility of steels with hydrogen and natural gas.

#### METHODOLOGY

The proposed project is devoted to analytical revealing the atomic and nanostructural mechanisms of physical and chemical interactions of hydrogen with carbonaceous nanomaterials and metallic alloys (steels), relevance for solving some environmental and safety effects of a Hydrogen Economy, which could greatly reduce the emission of carbon dioxide and therefore play a major role in tackling global warming.

The effects are related to the key-note problems of the hydrogen storage, transport and safety, including the problem of compatibility of steels with hydrogen and natural gas (with some percentage of hydrogen). It concerns the fields of the zero-emission fuel-cell-powered vehicles, tidal power stations (in the case of electrolytic splitting water and storing hydrogen), nuclear power plants ("a nuclear-hydrogen power"), different hydrogen infrastructures, airspace engineering (with using hydrogen), and tackling the hydrogen embrittlement and stress-corrosion accidents of the main gas (potentially, hydrogen) pipelines in Russia, USA, EU and other countries.

This project is mainly based on using by the applicant of methods and results [4-14] of the thermodynamic analysis of a large massive of the known experimental and theoretical data, allowing to put questions to the Nature itself and listen the Nature answers (under such a physical-chemical qualification, which the applicant has possessed). The project is related to Environmental Sciences, Physics, Chemistry and Engineering, that is of the multidisciplinary and interdisciplinary character, in accordance with the applicant qualification and experience.

#### STUDY PLANS OF THE PROPOSED PROJECT

1) Empirical evaluations (in the light of [4-8]) of fundamental characteristics of physical and chemical interactions of gaseous molecular and atomic hydrogen with different types of graphite and novel carbonaceous nanomaterials, on the basis of using the approaches of thermodynamics of reversible processes and linear approximations of thermodynamics of irreversible processes (relevance to the adsorption, absorption, diffusion, termodesorption and other known experimental data), and comparing such results with the known calculations based on first principles; revealing the atomic and molecular mechanisms of the interactions in question.

2) Physical-chemical analysis and revealing [4-8] of the nature and necessary conditions of the multilayer adsorption of hydrogen between graphene layers in novel carbonaceous nanomaterials (Fig. 1), relevance for developing a technology of effective storage of hydrogen in steel vessels (with the carbonaceous adsorbent medium) under ambient pressures and temperatures. Analysis of the possibilities of applications of such a technology in fields of the zero-emission fuel-cell-powered vehicles, tidal power stations (in the case of electrolytic splitting water and storing hydrogen), nuclear power plants ("a nuclear-hydrogen power") and airspace engineering (with using hydrogen).

3) Empirical evaluations (in the light of [8-14]) of fundamental characteristics of physical-chemical interactions of hydrogen with different nanostructural defects in some steels (used in the hydrogen storage and transport technologies), on the basis of using the approaches of thermodynamics of reversible processes and linear approximations of the thermodynamics of irreversible processes (relevance to the adsorption, absorption, solubility diffusion, termo-desorption and other known experimental data), and comparing such results with the known theoretical calculations; revealing the atomic and nanostructural mechanisms of the interactions in question.

4) Physical-chemical analysis and revealing [8-14] of the mechanisms and conditions of formation in steels at dislocations, grain boundaries and other inner phase interfaces of complex hydride-like segregation nanostructures (both stressed, and brittle ones (Fig. 2)), and their role in processes of the hydrogen embrittlement, cracking and rapture of metallic materials of the hydrogen energy and gas-mains' industries (that is related to the safety and environmental effects (Fig. 3)).

#### CONCLUDING REMARKS ON SIGNIFICANCE

The importance of this fundamental research cannot be underscored: efficient and safe hydrogen storage for mobile applications (fuel cells on-board of hydrogenpowered vehicles) has remained one of the technical issues that must be solved for promotion of a clean, environmentally-friendly hydrogen economy. However, developing the fundamental basis of the efficient and safety systems (technologies) for storage of hydrogen will also benefit other industries based on hydrogen generation from water splitting, using either nuclear or tidal energy. The research also includes significant fundamental aspects of the safety problem, particularly, relevance to different hydrogen infrastructures, airspace engineering (with hydrogen), and tackling the stress-corrosion accidents of the main gas (potentially, hydrogen) pipelines in Russia, USA, EU and other countries. The proposed project is related to a high sense of optimism for the future of a clean, highly-efficient, sustainable hydrogenbased economy that will be the mark of 21-st century.

In this connection, it is also relevant to note, that recently President of USA Barak Obama has told (on the annual meeting of the U.S. National Academy) about a high significance of the fundamental cooperative international studies, particularly, in field of renewable sources of ecologically clean energy, for the Mankind development and going out the economical crisis.



**Figure 1:** TEM data of B.K. Gupta, R.S. Tiwary and O.N. Srivastava (2004), as an experimental proof of the hydrogen multilayer intercalation in graphite nano-fibers' structures (from analytical review [4])



**Figure 2:** Explosion type of a disastrous rupture of a cylindrical steel vessel containing hydrogen; in particular, clearly visible is inter-granular (hydrogen) cracking of the material (from analytical review [9])



**Figure 3:** Emergencies involving avalanche brittle and viscous ruptures of sections of gas mains several kilometers long that became operational in the 1960s ((from analytical review [9]).

#### REFERENCES

- S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas and G. Ordaz, Catal. Today 120, 246 (2007).
- 2. Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use, *Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*, National Academy Press, Washington (2004).
- Report of the Basis Research Needs for the Hydrogen Economy, May 13 - 15, 2003: Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use, 2nd Printing (Washington, DC: Office of Science U.S. Department of Energy, 2004).
- Yu.S. Nechaev. "The nature, kinetics and ultimate storage capacity of hydrogen sorption by carbon nanostructures" // Physics-Uspekhi. 2006. Vol. 49. № 6. P. 563-591.
- Yu.S. Nechaev, O.K. Alexeeva, A. Oechsner. "On the hydrogen multilayer intercalation in carbonaceous nanostructures: Relevance for development of super-adsorbents for fuel-cell-powered vehicles" // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2009. Vol. 9. №6. P. 3949-3958.
- 6. Yu.S. Nechaev, O.K. Alexeeva. "Methodological, applied and thermodynamic aspects of hydrogen sorption by graphite and related carbon nanomaterials" // Russian Chem. Rev. 2004. Vol. 73. № 12. P. 1211-1238.
- 7. Yu.S. Nechaev. "On some techniques and experimental results: Relevance for nanotechnology applications". // Int. Sc. J. for Alternative Energy and Ecology. 2007. № 11 (55). PP. 137-150.
- Yu.S. Nechaev, A. Öchsner. "Essay on techniques and physics of some diffusion-controlled processes in materials: Relevance to nanofabrication applications" // Defect & Diffusion Forum. 2009. Vol. 289-292. P. 679-686.
- 9. Yu.S. Nechaev. "Metallic materials for the hydrogen energy industry and main gas pipelines: complex physical problems of aging, embrittlement and failure" // Physics-Uspekhi. 2008. Vol. 51.№ 7.P. 681-697.
- 10. Yu.S. Nechaev, A.A. Burzhanov, G.A. Filippov. "On revealing micromechanisms of the hydrogen plastification and embrittlement of metallic materials: Relevance to the safety and corrosion problems" // Advances in Materials Science. 2007. Vol. 7, № 1(11). P. 166-175.
- 11. Yu.S. Nechaev, V.A. Pozdnyakov. "The role of the structural-phase nano-fragmentation in the hydrogen embrittlement and failure of steels" // Int. Sc. J. for Alternative Energy and Ecology. 2008. № 7 (63). PP. 25-44 (in Russian).
- Yu.S. Nechaev. "On specific phase transitions to the compound-like impurity nanosegregation structures at dislocations and grain boundaries in metals and their influence on diffusion-assisted processes" // Solid State Phenomena. 2008. Vol. 138. P. 81-118.
- Yu.S. Nechaev, A. Öchsner. "Some basic results and techniques of studying anomalous diffusion and segregation in metals: Relevance to new nanofabrication applications" // Defect & Diffusion Forum. 2009. Vol. 283-286. P. 545-551.
- Yu.S. Nechaev, A. Öchsner. "On physical nanoscale aspects of compatibility of steels with hydrogen and natural gas" // Special issue: Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2009 (in press).

# А.Ю. Раменский<sup>1</sup>, П.Б. Шелиц<sup>1</sup>, С.И. Нефедкин<sup>2</sup>, И.В. Киселев<sup>2</sup>, Д.В. Доронин<sup>3</sup>, В.Ф. Машкин<sup>4</sup>

Национальная ассоциация водородной энергетики (1) Московский энергетический институт (технический университет) (2) ООО «Славгаз» (3) ЗАО «Автокомбинат №41» (4)

# РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО АВТОМОБИЛЯ, РАБОТАЮЩЕГО НА БЕНЗОВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

#### АННОТАЦИЯ

В данной работе рассмотрены научные аспекты использования водорода в качестве моторного топлива для автомобилей, в том числе в качестве добавки его к бензину. Разработан мобильный аналитический комплекс, предназначенный для проведения испытаний автомобиля по ездовому циклу в дорожных условиях. Представлены результаты испытаний автомобиля «ГАЗЕЛЬ», работающего на бензоводородных топливных композициях (БВТК) с электронной системой впрыска топлива.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Существенная часть мировых топливных ресурсов (30-40 % добываемой нефти) потребляется автотранспортом, в процессе эксплуатации которого в атмосферу выбрасываются токсичные вещества, ухудшающие экологическую обстановку, особенно, в крупных мегаполисах. Например, в г. Москве доля автотранспорта в загрязнении атмосферного воздуха достигает более 80%. Количество транспортных средств в мире с каждым годом растет (более чем на 50 млн. шт.), увеличиваются и цены на углеводородное топливо. Развитые страны первые почувствовали экологическую угрозу от широкомасштабного использования автотранспорта на нефтяном топливе, особенно в крупных городах. С 1992 г., когда был введен стандарт ЕВРО-1, регламентирующий выброс токсичных веществ автотранспортом, Западная Европа последовательно ужесточала экологические нормы. Согласно Директиве Евросоюза 70/220/ЕЕС уже с 1 сентября 2009 года все продаваемые новые автомобили должны соответствовать нормам ЕВРО-5, а с 2014 г. - нормам ЕВРО-6 [1]. Кроме законодательных инициатив используются и экономические рычаги. В Германии, например, начиная с 2009 года, владельцы автомобилей, соответствующих нормам ЕВРО-5 и ЕВРО-6 освобождаются от транспортного налога.

Наиболее перспективным направлением в этой области является перевод автомобильной техники на водород с энергетических модулей (ЭМ) на базе водород-воздушных топливных элементов (ТЭ). Опытные образцы таких автомобилей были изготовлены рядом ведущих мировых автопроизводителей, в частности Toyota, Honda, GM, Hyundai. К сожалению, в ближайшей перспективе массовое внедрение таких высокотехнологичных транспортных

средств является проблематичным. Это связано не только с высокой стоимостью таких энергоустановок, но и отсутствием данных о длительных ресурсных испытаниях при циклической нагрузке, их работе в условиях отрицательных температур, а также дороговизной и дефицитом ряда применяемых материалов.

Сегодня удельная стоимость 1 кВт мощности ЭМ на топливных элементах на 1–2 порядка превосходит соответствующий показатель ДВС [2]. В последнее время наметилась тенденция использования аккумуляторных тяговых батарей в качестве основной энергоустановки АТС, а также в гибридной схеме вместе с ДВС [3]. Такие современные тяговые герметичные аккумуляторы на основе лития также дороги, кроме того, безопасность их использования в АТС должна быть подтверждена длительным периодом испытаний.

Таким образом, основными АТС еще долго будут являться автомобили с ДВС, а их соответствие экологическим нормам будет решаться за счет оснащения дорогостоящими системами очистки отработанных газов (ОГ).

Россия присоединилась к Женевскому соглашению и обязана выполнять европейские нормы на выброс вредных веществ автотранспортом. Специальным техническим регламентом, утвержденным Правительством РФ 12.10.2005, установлен порядок введения в действие нормативов выбросов в отношении автомобильной техники: экологического класса 3 (ЕВРО-3) с 1 января 2008 г. экологического класса 4 (ЕВРО-4) с 1 января 2010 г. экологического класса 5 (ЕВРО-5) с 1 января 2014.

Таким образом, Россия в этом вопросе отстает от Европы более чем на 8 лет и сегодня не справляется с предложенным графиком. Органам власти с привлечением бизнес-сообщества необходимо срочно предпринимать реальные шаги по изменению сложившейся ситуации. В связи с этим, чрезвычайно актуальным является поиск технических решений, позволяющих улучшить экологические показатели автотранспортных средств на базе ДВС, в том числе и тех, которые уже широко используются сегодня [4, 5].

Одним из недостатков двигателей внутреннего сгорания (ДВС) является наличие в отработавших газах токсичных веществ, образование которых во многом связано с видом топлива. Это касается, в первую очередь, образования углеродосодержащих соединений, таких как окись углерода (CO), углеводороды CnHm. В последнее время нормироваться стали также выбросы в атмосферу парникового газа двуокиси углерода (CO<sub>2</sub>) [6].

В связи с этим вполне закономерным является попытка использования экологически чистого топлива водорода на транспортных средствах, оснащенных двигателями внутреннего сгорания. Мелкосерийные партии таких автомобилей изготовлены рядом ведущих мировых автопроизводителей, в частности BMW и Mazda. Вместе с тем использование водорода на ATC связано с необходимостью иметь на борту большое количество водорода.

Учитывая это обстоятельство, безусловный интерес представляют работы по применению водорода в качестве добавки к бензину, на тех режимах, наиболее характерных для городской эксплуатации АТС, а именно на холостом ходу и частичный нагрузках. Такая особенность организации рабочего процесса ДВС автомобиля на бензоводородных топливных композициях (БВТК) позволяет сохранить мощностные характеристики ДВС на прежнем существенно улучшить техникоуровне, экономические и экологические характеристики автомобиля в условиях городской эксплуатации [4, 5 ]. Однако для ее реализации требуется более сложная система управления топливоподачей, изучение работы автомобиля на различных режимах, что и явилось предметом данного исследования.

# 2. ПЕРЕОБОРУДОВАНИЕ АВТОМОБИЛЯ «ГАЗЕЛЬ» ДЛЯ РАБОТЫ НА БВТК. РАЗРАБОТКА, ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ДОВОДКА ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ ПОДАЧИ ВОДОРОДА И БЕНЗИНА

Для проведения работ по созданию, доводке и испытанию экспериментального образца системы питания с электронным впрыском водорода и бензина НП НАВЭ при участии МЭИ (ТУ), ООО «Славгаз», ЗАО «Автокомбинат №41» и ООО «ИТЦ Водородные технологии» был переоборудован автомобиль ГАЗ-330232 выпуска 2007 года, оснащенный электронной системой подачи бензина и трехкомпонентным нейтрализатором отработавших газов. Фотография бензоводородного автомобиля ГАЗЕЛЬ-330232 представлена на рис. 1.

Для хранения водорода на борту автомобиля установлены четыре пятидесятилитровых баллона с рабочим давлением 20 МПа.

Управление впрыском топлива осуществлялось с помощью разработанной комбинированной системы топливоподачи (рис. 2), в которой использовалась штатная система электронного дозирования бензина и дополнительная система электронного дозирования водорода.

Вместе эти две системы, взаимодействуя друг с другом по заданному алгоритму, обеспечивали работу ДВС на бензоводородных композициях в широком диапазоне регулирования. В качестве прототипа была использована топливная аппаратура для переоборудования автомобилей для работы на сжатом природном газе «АГАТ» водорода, разработанная ООО «Славгаз».



Рис. 1. Бензоводородный автомобиль «ГАЗЕЛЬ» ГАЗ-330232



Рис. 2. Комбинированная система топливоподачи: 1 – газовый клапан, 2 – испаритель / регулятор давления водорода, 3 – температурный датчик, 4 – питание от силовой цепи зажигания, 5 – заземление на корпус автомобиля, 6 – газовый фильтр 5-7 мкм, 7 – газовый инжектор, 8 – бензиновая форсунка, 9 – кабель эмулятора бензиновых форсунок, 10 – подающая трубка, 11 –переключатель вида топлива с индикатором, 12 – электронный блок управления AGAT, 13 – впускной воздушный коллектор двигателя, 14 – двигатель автомобиля

Она была доработана таким образом, чтобы возможно было использовать водород. Комплекта для переоборудования автомобиля для работы на БВТК с использованием электронной системы подачи газового топлива представлен на рис. 3.



Рис.3. Газовая система питания ДВС с электронным впрыском водорода

В основе работы системы лежит принцип использования штатного сигнала управления работой каждой бензиновой форсунки и соответствующей обработки газовым процессором сигнала бензинового процессора для управления работой газовых инжекторов, при этом подача газового топлива осуществляется во впускной коллектор в непосредственной близости к местам установки бензиновых форсунок. Преимущества такого способа в том, что сохраняются все условия работы двигателя, заложенные предприятием-изготовителем автомобиля.

В качестве дозатора водорода использовались электромагнитные форсунки, которые врезались во впускной коллектор по одной на каждый цилиндр.

Управление водородными форсунками осуществлялось специальным контроллером, который устанавливался под капот автомобиля дополнительно к штатному контроллеру, управляющему блоком бензиновых форсунок по скорректированному алгоритму. Изменение регулировок бензоводородной электронной системы дозирования топлива осуществлялось с применением беспроводного адаптера (Bluetooth) и переносного персонального компьютера.

Контроллер задает режим работы четырех газовых инжекторов посредством изменения времени впрыска газа и изменения соотношения впрыска газа и бензина в зависимости от силового режима.

Взаимодействие бензиновой и водородной системами дозирования осуществлялось таким образом, чтобы на холостом ходу и малых нагрузка двигатель автомобиля работал на водороде при обедненных составах топливовоздушных смесей. Этот режим соответствует времени впрыска от 0 до 5 мс. На режиме от 5 до 15 мс осуществляется совместная подача водорода и бензина, при этом количество бензина возрастает, а водорода сокращается. В диапазоне от 15 до 18 мс в двигатель подается только бензин, что соответствует его работе на режимах, близких к максимальной мощности.

## 3. ОПИСАНИЕ МОБИЛЬНОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА

Для испытаний бензоводородного автомобиля ГАЗ-330232 «ГАЗЕЛЬ» на ходу создан мобильный передвижной газоаналитический комплекс. Он является эффективным средством в исследовании экологических характеристик автомобиля. Комплекс позволяет проводить испытания автомобиля в реальных городских или загородных условиях. Схема комплекса приведена на рис. 4.

Питание комплекса осуществляется от аккумуляторной батареи автомобиля. Это дает возможность осуществлять испытания автомобиля в дорожных условиях, максимально приближенных к реальной эксплуатации автомобиля.

Управление впрыском в вышеприведенной схеме осуществляется с помощью контроллера AGAT компании ООО «Славгаз». Контроллер расположен под капотом автомобиля. Связь с контроллером осуществляется посредством без проводного адаптера (Bluetooth), обеспечивающего обмен информацией между устройствами в подкапотном пространстве на радиочастоте для ближней связи.



Рис. 4. Схема испытательной установки: 1 - контроллер AGAT; 2 - персональный компьютер; 3 - газовые инжекторы; 4 - датчики температуры и давления газа; 5 - газовый фильтр, 6 – редуктор; 7 - баллон с метаном; 8 - электромагнитный клапан; 9 - бензиновый инжектор; 10 баллон с водородом, 11 - устройство Bluetooth; 12 – пятикомпонентный газоанализатор SUN MGA 1500; 13 - преобразователь электрического тока (DC/AC); 14 - бортовой аккумулятор; 15 - трехкомпонентный нейтрализатор

В компании ООО «Славгаз» разработана специальная программа для управления контроллером, ее интерфейс показан на рис. 5.



Рис. 5. Интерфейс программы AGAT Professional

Контроллер задает режим работы четырех водородных инжекторов посредством изменения времени впрыска газа и изменения соотношения впрыска водорода и бензина в зависимости от нагрузки ДВС.

Время впрыска водорода определяется контроллером пропорционально характеристикам управляющего сигнала базового процессора серийной бензиновой системы питания (t<sub>бенз</sub>). Температура и давление также измеряются штатными датчиками, представленными на схеме, показанной на рис.4.

В общем виде время впрыска бензоводородной топливной композиции (БВТК) определяется следующим образом:

$$t_{\rm BBTK} = t_{\rm BHP} K_{\rm T} K_{\rm P} K_{\rm main} (1 - K_{\rm d}) + t_{\rm BHP} K_{\rm d},$$

где  $t_{\text{БВТК}}$  – время впрыска БВТК;  $t_{\text{впр}}$ – время впрыска бензина;  $K_{\text{T}}$  – коэффициент, учитывающий температуру газа;  $K_{\text{P}}$  – коэффициент, учитывающий давление газа;  $K_{\text{main}}$  – безразмерный коэффициент, позволяет влиять на подачу водорода;  $K_{\delta}$  – процентное содержание бензина в смеси.

Для определения состава выхлопных газов использовался четырехкомпонентный газоанализатор SUN MGA 1500S, способный измерять содержание углеводородов, оксидов азота, оксидов и диоксидов углерода, а также кислорода в отработавших газах.

#### 4. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Испытания проводились по методике, учитывающей особенности национальной законодательной и нормативно-технической базы [6-8].

Объемный расход водорода определяется расчетным путем по падению давления в баллонах. На борту автомобиля были смонтированы манометры с ценой деления 1 атм. и классом точности 0,4.

В качестве топлива применялся компримированный технический водород и автомобильный бензин АИ-92.

Применяемые устройства испытаний и средств измерений соответствовали требованиям нормативно-технической документации, стандартов, программ и методик.

Целью испытаний было выявление режимов работы, при которых достигаются оптимальные экологические показатели автомобиля ГАЗЕЛЬ, работающего на БВТК, а также определение техникоэкономических параметров двигателя (расхода бензина и водорода, количества токсичных веществ в отработавших газах) при работе на бензине и БВТК в городском режиме движения, режиме холостого хода и их сравнительный анализ.

#### 5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ БЕНЗОВОДОРОДНОГО АВТОМОБИЛЯ

Испытания двигателя автомобиля ГАЗ-330232 «ГАЗЕЛЬ» на холостом ходу при минимальных оборотах коленчатого вала ДВС показывают, что содержание углеводородов в отработавших газах при работе на бензине по мере обеднения топливовоздушной смеси может колебаться в диапазоне от 40 ppm до 110 ppm. При работе двигателя на водороде минимальный выброс углеводородов существенно ниже, чем при работе ДВС на бензине. Обращает на себя внимание, что при работе ДВС на БВТК выброс углеводородов определяется надежностью работы бензиновой аппаратуры и состоянием цилиндропоршневой группы двигателя, определяющей расход масла на угар. Оптимальное регулирование аппаратуры ДВС при работе на БВТК является основным инструментом борьбы с токсичностью отработавших газов ДВС.

Наиболее сложными с точки зрения оптимального регулирования являются неустановившиеся режимы работы ДВС.

На рис. 6–7 представлены графики концентрации в отработавших газах  $CH_x$ , CO, CO2, NO<sub>x</sub> и O<sub>2</sub> в зависимости от скорости движения автомобиля по прямой ровной дороге, в этом виде имитирующих движения автомобиля по городскому циклу в соответствии с Правилами ЕЭК ООН №83 [8].

Испытания проводились с различными регулировками бензоводородной топливной аппаратуры (значениями, коэффициента Kmain). Указанный коэффициент изменялся в диапазоне Kmain=1,25 до Ктаіп=1,75. Повышение коэффициента Ктаіп приводит к увеличению цикловой подачи водорода и обогащению топливовоздушной смеси. Как видно из графиков, выброс диоксида углерода снижается в 5-10 раз. Это означает, что топливная аппаратура двигателя при движении по городскому циклу обеспечивает существенное замещение бензина водородом, что дает возможность осуществлять работу двигателя в городских условиях на обедненных смесях. Оптимизация регулировок топливной аппаратуры по концентрации в БВТК водорода и по составу топливовоздушной смеси является существенным фактором достижения удовлетворительных результатов по экологической безопасности отработавших газов автомобильных ДВС. Выброс окиси углерода был равен практически нулю во всем диапазоне испытаний. Выброс углеводородов и окислов азота тесно связан с составом топливовоздушной смеси. При работе на обедненных смесях наблюдалось снижение выбросов NO. Но при этом увеличивался выброс углеводородов. По мере обогащения смеси выброс углеводородов существенно снижался в некоторых случаях в 5-7 раз. В ходе доводочной работы была произведена оптимизация регулировки по составу топливовоздушной смесит и концентрации водорода в БВТК, что позволило обеспечить приемлемый уровень загрязнения ОГ окислами азота и углеводородными соединениями.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В ходе настоящей работы была разработана и предварительно испытана специальная бензоводородная аппаратура с электронным управлением, созданная на базе серийно выпускаемой аппаратуры, предназначенной для сжатого природного газа.

2. Применение водорода в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания, является одним из наиболее перспективных направлений применения альтернативных топлив на автомобильном транспорте. На первом этапе наиболее рациональным является применение его в качестве добавки к основному топливу (бензину, газу).

3. На холостом ходу и малых нагрузка необходимо подавать водородовоздушную смесь обедненного состава с коэффициентом избытка воздуха 2 – 2,5. По мере возрастания нагрузки необходимо



Рис. 7. Графики испытания автомобиля по городскому циклу: концентрация *a* – CH, *б* – NO<sub>x</sub>, *в* – CO<sub>2</sub>, *г* – CO

организовать подачу бензина и постепенно обогащать топливовоздушную смесь. На режиме близком к максимальной мощности подачу водорода прекратить и осуществлять работу двигателя на бензовоздушной смеси стехиометрического состава.

4. Оптимизация регулировок топливной аппаратуры по концентрации в БВТК водорода и по составу топливовоздушной смеси является существенным фактором достижения удовлетворительных результатов по экологической безопасности отработавших газов автомобильных ДВС.

5. Выброс окиси углерода был равен практически нулю во всем диапазоне испытаний.

6. В ходе доводочной работы была произведена оптимизация регулировки аппаратуры по составу топливовоздушной смесит и концентрации водорода в БВТК, что позволило обеспечить приемлемый уровень загрязнения ОГ окислами азота и углеводородными соединениями

7. При работе двигателя на БВТК происходит существенная замена углеводородного топлива водородом. В этой связи выброс двуокиси углерода снижался в 5–10 раз.

Финансирование работы осуществлялось в рамках Государственного контракта с Федеральным агентством по науке и инновациям от 18\_июня 2008 г. № 02.552.12.7046.

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АТС – автомобильное транспортное средство

- БВТК бензоводородные топливные композиции
- ДВС двигатель внутреннего сгорания
- ТЭ топливные элементы
- ЭМ энергетический модуль
- КПД коэффициент полезного действия
- ОГ отходящие газы
- ТЭ топливный элемент
- ТЭД тяговый электродвигатель
- ЭМ энергетический модуль
- ЭХГ электрохимический генератор

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. **Directive European Union** 70/220/EEC. Emission regulations for new light duty vehicles (cars and light commercial vehicles)
- 2. **Appleby A.J.** 1993, Characteristics of Fuel Cell Systems, Fuel Cell Systems, ed. Leo J.M.J Blomen and Michael N. Mugerwa, Plenum Press, New York, pp. 157-199.
- Гибридные автомобили столбовая дорога к экономичному и экологически чистому транспорту / А.Л. Карунин, С.В. Бахмутов, В.В. Селифонов и др. // Журнал автомобильных инженеров. 2007. №3(44). С.38-45.
- Раменский А.Ю., Нефедкин. С.И., Шелищ. П.Б. и др. Применение водорода в качестве моторного топлива для автомобильных двигателей внутреннего сгорания. История, настоящее и перспективы // Альтернативная энергетика и экология. № 11. 2006. С. 63-70.
- Применение водорода на автомобильном транспорте: перспективы на российском рынке / А.Ю. Раменский, С.И. Нефедкин., П.Б. Шелищ, А.А. и др. // Труды Международного Симпозиума по водородной энергетике. 1-2 ноября 2005 г. М.: Издательство МЭИ. С. 169-175.
- 6. ГОСТ Р 52033-2003. Автомобили с бензиновыми двигателями. Выбросы загрязняющих веществ с отработавшими газами. Нормы и методы контроля при оценке технического состояния.
- Технический регламент №609. О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ (утв. постановлением Правительства РФ от 12 октября 2005 г. N 609).
- Правила ЕЭК ООН №83 (ГОСТ Р 41.83-2004). Единообразные предписания, касающиеся сертификации транспортных средств в отношении выбросов вредных веществ в зависимости от топлива, необходимого для двигателей.

# Б.П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

# МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И ГЕНЕРАТОРЫ ВОДОРОДА ДЛЯ ПИТАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

#### АННОТАЦИЯ

Проведен анализ и осуществлено исследование рабочих материалов для создания источников высокочистого водорода для питания низкотемпературных топливных элементов. Определены оптимальные составы и эксплуатационные характеристики водород-аккумулирующих и водород-генерирующих материалов. Созданы металлогидридные аккумуляторы водорода многократного действия и химические генераторы водорода термолизного и гидролизного типов.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

К важнейшим задачам водородной энергетики относятся задачи, связанные с разработкой водородно-воздушных топливных элементов и безопасных систем хранения водорода [1-7].

Одним из вариантов обеспечения питанием низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов является использование компактных металлогидридных аккумуляторов высокочистого водорода многократного действия. Такие аккумуляторы должны выделять и поглощать водород при температуре окружающей среды. Для обеспечения питанием водородно-воздушных топливных элементов мощностью 0,5-10 кВт они должны выделять водород под давлением 2-5 атм со скоростью 10-100 л/мин, а для портативных топливных элементов мощностью 2-100 Вт - при 1,1-1,5 атм со скоростью 0,2-5 л/мин. Заправляться такие системы хранения водорода должны баллонным или электролизным водородом под небольшим избыточным лавлением

Другим способом получения водорода является применение химических генераторов водорода, основанных на термическом разложении гидридов или на реакции взаимодействия с водой металлов и гидридов. Для создания источников водорода термолизного типа можно использовать гидриды алюминия и магния или аминобораны, а также композиты на их основе. Для создания генераторов водорода гидролизного типа перспективны активированные алюминий и магний, их сплавы, гидриды легких металлов, боргидриды и алюмогидриды щелочных металлов.

### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изготовления металлогидридных аккумуляторов водорода для питания топливных элементов мощностью 0,5–10 кВт наиболее перспективны материалы, представленные в табл.1. Преимуществами таких гидридобразующих материалов являются высокое объемное содержание обратимого водорода, приемлемый интервал рабочих давлений и температур, стабильность давления гидрирования и дегидрирования, возможность регулирования давления и скорости выделения, компактность и безопасность металлогидридных аккумуляторов водорода на их основе. Вместе с тем у них имеются существенные недостатки: высокая чувствительность к примесям, продолжительность «зарядки» и «разрядки» аккумуляторов, проблемы тепло- и массообмена, высокая теплота образования гидридов, что требует организации принудительного нагрева и охлаждения.

Таблица 1. Водород-аккумулирующие материалы для систем обратимого хранения водорода

	Содержание	Рабочий интервал		
Материал	водорода в гидриде, масс. %	температур, °С	давлений, атм	
La(Mm)Ni <sub>5</sub>	1,5	0–90	1-50	
La(Ce)Ni <sub>5</sub>	1,5	0–90	1-50	
TiFe	1,8	0–90	1-50	
(Ti,Zr)(Mn,Cr) <sub>2</sub>	2,0	0–90	1-10	
Mg <sub>2</sub> Ni	3,6	250-300	1-10	
Mg-Mm-Ni	5,5	250-350	1-10	

Преимуществами семейства материалов типа LaNi<sub>5</sub> являются не самая высокая чувствительность к примесям кислорода и влаги, что позволяет использовать для заправки технический или электролизный водород, и возможность регулирования равновесного давления образующегося гидрида замещением части компонентов сплава. Кроме того, с помощью этих материалов возможна очистка технического водорода.

Для обеспечения питанием низкотемпературного топливного элемента мощностью 5 кВт нами изготовлены системы очистки и хранения водорода модульного типа (рис. 1).

Использование в качестве водород-аккумулирующих материалов интерметаллических соединений La(Ce,Mm)Ni<sub>5</sub> с высокими давлениями сорбции и десорбции водорода при комнатной температуре значительно облегчает решение проблемы теплообмена в процессе выделения водорода и соответственно конструирование металлогидридных систем хранения водорода. Применение промышленных безосколочных металлокомпозитных баллонов высокого давления существенно уменьшает массу системы и увеличивает безопасность и удобство в работе. Использование модульного принципа позволяет увеличить емкость систем очистки и хранения водорода путем объединения в общую систему необходимого количества отдельных модулей. Система заправляется техническим водородом сорта I чистоты 98 %, а выделяющийся водород имеет чистоту 99,99 %. При использовании одного модуля емкостью 6000 л система успешно обеспечивает непрерывную работу топливного элемента GenCore 5B48 мощностью 5 кВт в течение более 2,6 ч, а при подключении трех таких модулей – не менее 8 ч.



Рис. 1. Металлогидридная система хранения водорода емкостью 6  $\mbox{m}^3$ 

Для питания топливных элементов мощностью 50–500 Вт изготовлены металлогидридные аккумуляторы многократного действия разных типов (рис. 2). Они состоят из баллона с сорбентом водорода, вентиля тонкой регулировки, манометра и предохранительного клапана.



Рис. 2. Металлогидридные аккумуляторы многократного действия разных типов

Для обеспечения питанием портативного топливного элемента мощностью 2 Вт нами изготовлены 2 типа металлогидридных картриджей водорода.

Портативный аккумулятор водорода первого типа (рис. 3) имеет клапан золотникового типа. Такой картридж обеспечивает питанием 3-часовую непрерывную работу портативного топливного элемента. Однако картридж работает только в небольшом интервале температур: при понижении температуры скорость выделения резко снижается, а при повышении – сильно увеличивается.



Рис. 3. Портативный водородный картридж многократного действия

Для устранения этого недостатка в металлогидридный картридж второго типа вставлен микроредуктор и использован сорбент с более высоким равновесным давлением (рис. 4). Проведенные испытания такого портативного металлогидридного аккумулятора водорода показали, что он обеспечивает питанием 5-часовую работу топливного элемента при температуре окружающей среды от 0 до 50 °C.



Рис. 4. Портативный водородный картридж с топливным элементом из 8 МЭБ

Для зарядки портативных металлогидридных аккумуляторов водорода изготовлена металлогидридная система многократного действия (рис. 5), основные характеристики которой представлены в табл. 2. Система представляет собой заполненный гидридобразующим интерметаллидом композитный баллон, снабженный манометром, двумя вентилями тонкой регулировки и приспособлениями для заправки одновременно 3 источников водорода. Ресурс системы без повторного насыщения водородом из баллона или электролизера позволяет заправлять водородом не менее 100 портативных источников водорода.



Рис. 5. Зарядное устройство для картриджа

Таблица 2. Характеристики металлогидридной системы заправки картриджей

Емкость по водороду	600 л
Размеры	39x34x16 (см)
Масса устройства	5,5 кг
Насыщение H <sub>2</sub> при 10 атм	30 мин
Давление выделяющегося H <sub>2</sub>	3-4 атм
Чистота водорода	99,999%

Для создания картриджей водорода гидролизного типа разработаны несколько видов водород-генерирующих материалов (табл. 3). Реакции взаимодействия гидрида магния с растворами органических (гликолевая, малоновая, лимонная и янтарная) и неорганических (фосфорная и серная) кислот и их кислых солей тоже можно использовать для контролируемого выделения водорода. Наиболее полного и регулируемого выделения чистого водорода можно добиться дозированной подачей к гидриду магния раствора серной кислоты. Композит, полученный механохимической обработкой MgH2 с добавкой углерода (графит, сажа, нановолокна), взаимодействует с водой и водными растворами при температуре окружающей среды с приемлемой для создания портативного источника водорода скоростью.

Композит, полученный механическим перетиранием смеси порошка алюминия с добавкой сплава Ga-In и взаимодействующий с водой практически полностью при комнатной температуре в течение нескольких минут, тоже может быть использован для создания одноразовых источников водорода. При этом надо учесть, что минимальное количество воды, необходимое для полного гидролиза, должно быть в 3 раза больше активированного алюминия (в 1,5 раза больше стехиометрии), а объем и масса образующегося при гидролизе порошка примерно в 3 раза больше, чем активированного алюминия.

Таблица 3. Материалы для создания химических источников водорода гидролизного типа

Материал	Количество	Особенности
	водорода,	
	л/г	
Mg	0,92	Кислая среда
Al	1,23	Активация галламой
$MgH_2$	1,88	Кислая среда
NaBH <sub>4</sub>	2,48	Катализаторы

Раствор боргидрида натрия в воде может быть использован для создания химического генератора водорода. Но для активного выделения водорода требуется либо катализатор, либо нагрев реакционной смеси, либо изменение pH.

Разработаны конструкции генераторов водорода гидролизного типа, позволяющие выделять водород при комнатной температуре под давлением до 4 атм (рис. 6).



Рис. 6. Принципиальная схема генератора водорода гидролизного типа: 1, 2 – резиновый и тефлоновый уплотнители; 3, 4 – наполнители; 5 – стакан из сетки; 6 – рабочий материал

В качестве рабочего материала для создания источников водорода термолизного типа наиболее перспективны гидриды алюминия и магния, аминоборан и композиты на их основе (табл. 4). Они необратимо выделяют водород при нагреве, температуру разложения можно снизить путем механохимической активации и добавки различных материалов (гидридов, металлов, углеродных материалов).

Так, механохимической обработкой AlH<sub>3</sub> с небольшими добавками различных гидридов и углеродных наноматериалов получены композиты, выделяющие водород при нагревании до 100–150 °C. Показано, что на их основе возможно создание портативных генераторов водорода, где путем изменения температуры можно обеспечить требуемую скорость выделения водорода и его давление.

Таблица 4. Материалы для создания химических источников водорода термолизного типа

Материал	Количество водорода, масс. %	Рабочая температура, °С
АІН <sub>3</sub>	10 7_8	170-200
МgH <sub>2</sub>	7,6	300-350
МgH <sub>2</sub> +добавки BH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	5–7 19	250–300 150-300

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В.** Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Российский химический журнал. 2006. Т. L. № 6. С. 5–18.

- 2. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода // Российский химический журнал. 2006. Т. L. № 6. С. 34–48.
- 3. Лукашев Р.В., Яковлева Н.А., Клямкин С.Н., Тарасов Б.П. Влияние механической активации на реакцию взаимодействия гидрида магния с водой // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 3. С. 389–396.
- 4. Махаев В.Д., Петрова Л.А., Тарасов Б.П. Гидролиз гидрида магния в присутствии солей аммония // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 6. С. 928–931.
- 5. Дуля М.С., Фокин В.Н., Тарасов Б.П. Термическая стабильность AlH<sub>3</sub>, допированного гидридами и амидами металлов при механохимической обработке // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 9. С. 25–29.
- 6. Кущ С.Д., Тарасов Б.П., Булычев Б.М. Патент RU 2345829 С2 с приоритетом от 01.11.2006 "Композиция для получения водорода, способ ее приготовления и аппарат для генерации водорода". Бюл. № 4, 10.02.2009.
- Tarasov B.P. Search and development of new materials for hydrogen storage in the connected state. // In: "Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems" (NATO Science Series - C: Environmental Security. Eds. B.Baranowski, et al.). – The Netherlands: Springer. 2008. P. 25–28.
- 8. **Тарасов Б.П.** Работы Лаборатории водородаккумулирующих материалов в области водородной энергетики. // Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 2. С. 9–18.

# П.В. Фурсиков

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВОВ МАГНИЯ С ВОДОРОДОМ

# АННОТАЦИЯ

Методом индукционной плавки приготовлены эвтектические сплавы магния Mg-Mm(La)-Ni тройной эвтектики и Mg-Ni двойной эвтектики, модифицированные методом интенсивной пластической деформации, таким как равноканальное угловое прессование, и выполнена их аттестация. Сделаны заключения о фазовом составе сплавов. Проведены металлографические исследования модифицированных эвтектических сплавов Mg-Ni. С использованием методов оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа установлено пространственное распределение составляющих сплав фаз и элементов. Показано, что магниевые сплавы Mg-Ni двойной эвтектики, модифицированные методом равноканального углового прессования, имеют преимущественно ламеллярную высокодисперсную структуру, а варьированием параметров данного метода можно увеличивать дисперсность структуры сплавов. Методом высокотемпературной in-situ рентгеновской дифракции с разверткой по времени был проведен сравнительный анализ выделения водорода из гидридов сплавов Mg-La-Ni и Mg-Mm-Ni. Установлено, что замена лантана на мишметалл существенно увеличивает скорость выделения водорода. Исследованы водородсорбционные свойства модифицированных эвтектических сплавов Mg-Ni двойной эвтектики. Установлено, что эвтектические сплавы магния Mg-Ni, модифицированные методом равноканального углового прессования, демонстрируют более высокую скорость поглощения водорода по сравнению с исходными немодифицированными сплавами Mg-Ni, что говорит о перспективности этих модифицированных сплавов для разработки на их основе материалов с улучшенными водородсорбционными характеристиками.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что содержащие никель и редкоземельные металлы, многофазные сплавы на основе магния, такие как двойной и тройной эвтектические магниевые сплавы в системах Mg-Ni и Mg-Mm(La)-Ni, облалают водородсорбшионной емкостью — до 5-6 масс. % [1, 2]. Ранее было показано [3], что эвтектические сплавы Mg-La(Mm)-Ni массового состава Mg - 72%, Ni - 20%, La(Mm) - 8% имеют мелкозернистую структуру, соответствующую тройной эвтектике и фазовый состав: Mg, Mg<sub>2</sub>Ni, La(Mm)<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub>. Первое гидрирование таких сплавов сопровождается гидрогенолизом фазы интерметаллического соединения La(Mm)<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> и образованием двух обратимо разлагающихся гидридов MgH<sub>2</sub> и Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. С использованием методов оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии подробно выявлена микроструктура сплава Mg-La(Mm)-Ni, в частности пространственное распределения составляющих сплав фаз и элементов [4].

Одним из преимуществ мишметалла является его относительно низкая по сравнению с чистыми лан-

таноидами стоимость. В данной работе проводилось сравнительное изучение влияния мишметалла и лантана на водородсорбционные свойства данных сплавов.

Для улучшения кинетики сорбции-десорбции водорода необходимо уменьшить размер зерен магниевой матрицы в данных сплавах до субмикронного и нанодиапазонов, а также увеличить протяженность межфазных границ [2, 3]. Одним из способов достижения этой цели является предварительная модификация сплавов при помощи интенсивной пластической деформации, в частности равноканальным угловым прессованием (РКУП) [5]. В данной работе исследовалась динамика поглощения водорода порошковым образцом сплава Mg-Ni как исходного, так и модифицированного.

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе в качестве исходных компонентов для выплавки сплавов двойной эвтектики Mg-Ni использовали металлы следующей чистоты: магний – 99.95 %, и никель – 99,99 %, а в случае сплавов тройной эвтектики — третьим компонентом служили лантан – 99.79 %, либо мишметалл (ТУ-48-4-280-73). Сплавы готовили сплавлением шихты из чистых металлов в тигельной печи под флюсом. Приготовленные сплавы были аттестованы методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, включая химический микроанализ. Данные по элементному и фазовому составам сплавов магния двойной и тройной (лантанового) эвтектик представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

		1	
		ACCORT IN CONTOR	
	л ементный и	шяковый спстяв	сплака мо-м
1000000001.		wasobbin cocrab	
,		1	

		Весовое содержание (%)	Молярное содержание (%)
Эле-	Mg	$80.0 \pm 1.3$	90.6
менты	Ni	$20.0 \pm 1.4$	9.4
Фаатт	Mg	66.6	88.4
Фазы	Mg <sub>2</sub> Ni	33.3	11.6

Таблица	2.	Элементный	И	фазовый	состав	сплава
Mg-La-N	i					

		Весовое со-	Молярное со-
		держание (%)	держание (%)
7770	Mg	$71.8 \pm 0.5$	88.1
Эле-	Ni	$20.1 \pm 0.4$	10.2
менты	La	$8.1 \pm 0.3$	1.7
	Mg	43.5	82.9
Фазы	Mg <sub>2</sub> Ni	36.6	15.8
	Mg <sub>17</sub> La <sub>2</sub>	19.9	1.3

Для исследования микроструктуры сплавов Mg-La(Mm)-Ni готовились металлографические шлифы, которые были исследованы с помощью методов оптической микроскопии (микроскоп Aristomet Olympus BX51M), сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (микроскоп Zeiss Supra 40, оборудованный приставкой для измерения рентгеновского излучения с дисперсией по энергии Oxford Instruments). Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре STOE  $\theta - \theta$ , CuK<sub>a</sub> излучение, напряжение 40 кВ, 30 mA.

Сравнительный анализ выделения водорода из гидридов сплавов Mg-La-Ni и Mg-Mm-Ni проводился методом высокотемпературного рентгенофазового анализа in-situ с разверткой по времени. Для этого порошковые образцы указанных гидридов сплавов фракции 90-120 микрон помещались в специальную изолированную от окружающей среды камеру, снабженную нагревателем, контроллером температуры, продуваемую инертным газом и снабженную окошками из бериллия. Камера с образцом помещалась в дифрактометр STOE  $\theta - \theta$ , CuK<sub>a</sub>-излучение, напряжение 40 кВ, 30 mA. Заданная температура образца достигалась за время порядка одной минуты. Для каждого образца регистрировали около 20 спектров. Оптимальные параметры регистрации одного спектра: диапазон  $2\theta = 18-70^\circ$ , шаг:  $0.04^\circ$ , время интегрирования: 3 секунды/шаг, при этом сканирование одного спектра проходит за 30 мин. Уменьшение содержания водорода в образцах определялось изменением интенсивности пика (110) фазы MgH<sub>2</sub>.

Для уменьшения размера зерна входящих в эвтектический сплав Mg-Ni фаз он был подвергнут интенсивной пластической деформации методом равноканального углового прессования, РКУП (рис. 1). Установка РКУП позволяет осуществлять варьирование следующих параметров процесса:

- температуры обработки;
- скорости «продавливания»;
- числа «продавливаний».



Рис. 1. Схема метода равноканального углового прессования. Крупной стрелкой показано направление продавливания образца. Пунктирными стрелками показана зона, где происходит деформация структуры металла

При модификации сплавов Mg-Ni двойной эвтектики были выбраны два образца, для которых задавались параметры процесса РКУП, представленные в табл. 3.

Таблица 3. Параметры процесса равноканального углового прессования для образцов двойного эвтектического сплава Mg-Ni

Образец	Темпера- тура, С	Скорость «продавливания», мм/мин	Число «продавли- ваний»
ECAP300v15	300	15	4
ECAP250v10	250	10	1

Аттестация модифицированных сплавов проводилась рентгенофазовым методом и оптической микроскопией, а микроструктура шлифа определялась методом металлографии с применением электронной микроскопии.

Регистрация кривых поглощения водорода порошковыми образцами сплавов Mg-Ni двойной эвтектики осуществлялась на установке типа Сивертса.

# 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Сплав Mg-Mm-Ni

Высокотемпературный рентгенофазовый анализ in-situ с разверткой по времени (рис. 2–6) показывает, что при одинаковых температурах мишметалловый сплав выделяет водород с большей скоростью, чем лантановый. Сравнимые скорости разложения кристаллической фазы гидрида магния в мишметалловом сплаве достигаются при температурах приблизительно на 20 градусов ниже, чем для сплавов с лантаном.



Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа с разверткой по времени образца гидрида сплава Mg-La-Ni при температуре 280°С. Стрелкой показано положение рефлекса (110) фазы MgH<sub>2</sub>

При температуре 320 °С процесс выделения водорода из порошкового образца гидрида сплава Mg-Mm-Ni протекает настолько быстро, что завершается уже за время съемки первого спектра из развертки, поэтому картину временной развертки была получена при данной температуре только для сплава Mg-La-Ni (рис. 6).



Рис. 3. Данные рентгенофазового анализа с разверткой по времени образца гидрида сплава Mg-Mm-Ni при температуре 280 °C. Стрелкой показано положение рефлекса (110) фазы MgH<sub>2</sub>



Рис. 4. Данные рентгенофазового анализа с разверткой по времени образца гидрида сплава Mg-La-Ni при температуре 300 °С. Стрелкой показано положение рефлекса (110) фазы MgH<sub>2</sub>



Рис. 5. Данные рентгенофазового анализа с разверткой по времени образца гидрида сплава Mg-Mm-Ni при температуре 300 °C. Стрелкой показано положение рефлекса (110) фазы MgH<sub>2</sub>

Большее положительное влияние мишметалла по сравнению с чистым лантаном на гидрирование магния уже отмечалось в литературе и объясняется присутствием в мишметалле дополнительных компонентов, например железа.



Рис. 6. Данные рентгенофазового анализа с разверткой по времени образца гидрида сплава Mg-La-Ni при температуре 320 °C. Стрелкой показано положение рефлекса (110) фазы MgH<sub>2</sub>

#### 3.2. Сплав Mg-Ni, модифицированный РКУП

Рентгенофазовый анализ порошковых образцов сплавов ECAP300v15 и ECAP250v10 свидетельствует о наличии в них двух фаз Mg и Mg<sub>2</sub>Ni, что соответствует равновесному существованию этих фаз на фазовой диаграмме при данном соотношении компонентов сплавов Mg-Ni.

Данные оптической микроскопии показывают в целом высокодисперсную эвтектическую структуру сплавов. Незначительные включения третьей фазы MgNi<sub>2</sub> выражены на микрофотографиях в виде сплошных многоугольников.

Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) свидетельствуют о том, что сплавы двойной эвтектики Mg-Ni, модифицированные методом равноканального углового прессования (РКУП), ЕСАР300v15 и ЕСАР250v10, имеют преимущественно ламеллярную структуру (рис. 7). Эти ламеллярные области относятся к двойной эвтектике фаз Mg и Mg<sub>2</sub>Ni. Сплав имеет также небольшое количество сплошных включений, имеющих форму многоугольника, а именно фаз MgNi<sub>2</sub>, что показывает метод рентгеноспектрального микроанализа, проведенного «в точке».

Вследствие того, что процесс РКУП проводится вдоль одного выбранного направления, микроструктура сплавов меняется анизотропно. Это приводит к появлению текстуры в сплавах, модифицированных методом РКУП. Это факт подтверждается, например, данными рентгенофазового анализа, полученными с поверхностей компактных образцов магниевых сплавов двойной эвтектики модифицированных методом РКУП, ECAP300v15 и ECAP250v10. Попарное сравнение спектров рентгеновской дифракции и относительной интенсивности дифракционных рефлексов фаз, входящих в сплав, показывает, что некоторые относительные интенсивности различны в спектрах, полученных с поверхностей шлифов, сделанных на поверхностях компактных образцов сплавов, расположенных параллельно направлению «продавливания» и перпендикулярно этому направлению.

Видно, что повышение температуры и числа «продавливаний» в ходе процедуры РКУП способствует увеличению дисперсности эвтектической компоненты сплава, а количество и характер включений третьей фазы практически не меняются (рис. 7 и 8).



Рис. 7. Изображение СЭМ (во вторичных электронах) сплава Mg-Ni двойной эвтектики, модифицированного методом РКУП при 250 °C, 1 проход, 10 мм/мин



Рис. 8. Изображение СЭМ (во вторичных электронах) сплава Mg-Ni двойной эвтектики, модифицированного методом РКУП при 300 °C, 4 прохода, 15 мм/мин

При гидрировании модифицированного сплава Mg-Ni образование фазы гидрида магния протекает быстрее, чем фазы гидрида Mg<sub>2</sub>Ni. Это видно из данных рентгенофазового анализа, полученных с поверхности компактного образца сплава (шлифа) ECAP250v10. После 6 ч нагрева в атмосфере водорода при 300 °C и 25 атм, замечено появление только рефлекса фазы MgH<sub>2</sub>.

Данные по сорбции водорода порошковыми образцами сплавов показывают (рис. 9), что эвтектические сплавы магния Mg-Ni, модифицированные методом равноканального углового прессования, демонстрируют более высокую скорость поглощения водорода по сравнению с исходными немодифицированными сплавами Mg-Ni.

Скорость взаимодействия с водородом модифицированных сплавов значительно возрастает при высокоэнергетической обработке в шаровой мельнице при давлении водорода или аргона. Кроме того, у гидридов модифицированных сплавов Mg-Ni



Рис. 9. Кривые поглощения водорода при температуре 350°С сплавом Mg-Ni двойной эвтектики, модифицированного (1) методом РКУП при 250°С, 1 проход, 10 мм/мин, и исходного (2)

после обработки в планетарной шаровой мельнице в атмосфере водорода значение температуры пика термодесорбции водорода сдвигается в сторону низких температур. Образец активированного модифицированного сплава Mg-Ni поглощает 4,5 масс.% водорода в течение 5 мин при температуре 300 °C и давлении водорода 10 атм.

Полученные результаты показывают, что эвтектические сплавы магния, модифицированные методом РКУП, перспективны для создания металлогидридных аккумуляторов водорода многократного действия, работающих в интервале температур 250– 350 °C.

# 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 09-03-01135).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода // Росс. химический журнал. 2006. Т. 50. № 6. С. 34–48.
- Lóken S., Solberg J.K., Mæhlen J.P., Denys R.V., Lototsky M.V., Tarasov B.P., and Yartys V.A. Nanostructured Mg-Mm-Ni hydrogen storage alloy: Structure– properties relationship. // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 446–447. P. 114–120.
- Tarasov B.P., Fursikov P.V., Borisov D.N., Lototsky M.V., Yartys V.A., and Pedersen A.S. Metallography and Hydrogenation Behavior of The Alloy Mg-72 mass%-Ni-20 mass%-La-8 mass%. // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 446–447. P. 183–187.
- 4. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Особенности микроструктуры водородсорбирующего сплава Mg-La-Ni. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. №. 12. С. 18.
- Skripnyuk V., Rabkin E., Estrin Y., Lapovok R. The Effect of Ball Milling and Equal Channel Angular Pressing on the Hydrogen Absorption. // Acta Materialia 2004/ V. 52. P. 405–414.

# И.С. Чаусов

Научно-исследовательский институт инновационных стратегий развития общего образования Департамента образования г. Москвы, Россия

# ИНТЕГРАЦИЯ НАУКИ, ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ОБРАЗОВАНИЯ КАК ОСНОВА МОДЕЛИ ШКОЛЫ КОНСТРУКТОРОВ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

## АННОТАЦИЯ

Статья посвящена постановке проблемы школьного образования в области водородной энергетики и возможности решения этой проблемы за счет интеграции науки, промышленности и образования при складывании особой модели школы – школы конструкторов водородной энергетики. Обсуждается возможность построения школьного образования в области водородной энергетики в условиях указанной интеграции при помощи технологий мыследеятельностной педагогики. Описан образовательный эксперимент по складыванию такого образования, проводимый с 2006 года в СЗАО г. Москвы. Рассматривается общее представление о модели школы конструкторов водородной энергетики и обсуждается программа построения такой модели.

## 1. ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ПРОБЛЕМА ИНТЕГРАЦИИ НАУКИ, ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ОБРАЗОВАНИЯ

Построение водородной энергетики - прорывной инфраструктурный проект, предполагающий появление в России и в мире не существующей в настоящее время области деятельности, соизмеримой по своим масштабам и значимости с несколькими отраслями [1]. Инфраструктура водородной энергетики должна связать не только производство водорода, его хранение и транспортировку с широкомасштабным потреблением водорода на транспорте, в химической промышленности, металлургии, электроэнергетике, космонавтике [2]. Она должна также включить в себя новые области химического машиностроения, связанные с производством электрохимических устройств (электролизеров, топливных элементов), мембранной техники, материалов с заданной наноразмерной структурой и т.д. Кроме того, поскольку водород является вторичным энергоносителем и его производство требует первичных источников энергии, появление водородной энергетики вызовет необходимость развития и реорганизации атомной, гидро-, тепло- и других видов энергетики. Это отражено в концепции атомноводородной энергетики [3], предложенной В.А. Легасовым и Н.Н. Пономаревым-Степным. Эту концепцию разумно расширить включением в нее гидроводородной, ветро-водородной, солнечно-водородной [4] и других типов комплексной энергетики.

Прорывной характер проекта определяется тем, что технологии водородной энергетики строятся на базе передовых научных открытий в области химии и физики каталитических, электрохимических, мем-

бранных, сорбционных и ряда других процессов. Построение водородной энергетики приведет к внедрению этих научных знаний и соответствующих технологий во множество смежных и связанных с энергетикой отраслей. Так водородная энергетика может выступить локомотивом развития всей промышленности. Более того, появление возможности долгосрочного хранения больших объемов энергии в виде водородного топлива откроет возможность кардинальной переорганизации электроэнергетики. Возможность построения на базе водородных технологий малой энергетики и сама возможность организации водородной энергетики по кластерному, а не отраслевому типу делают эту сферу деятельности лидером развития организационно-управленческих технологий в энергетике и культуры построения энергетических проектов в целом.

Итак, можно выделить следующие ключевые особенности прорывного проекта водородной энергетики:

• он решает комплексную проблему, и в его построение вовлечены специалисты из множества сфер науки и практики;

 он строится на базе прорывных научных знаний и соответствующих технологий, опережающих мировой уровень критических технологий, за счет чего является локомотивом технологического развития промышленности;

• он предполагает принципиальное институциональное преобразование всей энергетики также на базе передовых знаний в области управления крупномасштабными проектами.

Понятно, что такой проект может быть реализован только при условии интеграции между фундаментальной наукой и инновационной промышленностью.

Но готово ли современное образование, не интегрированное ни с наукой, ни с промышленностью, эффективно подготовить кадровый резерв для становления такой сложной инфраструктуры будущего, какой является водородная энергетика? Ответ очевиден: образование должно измениться и стать адекватным задаче подготовки людей для работы в прорывных энергетических проектах

Таким образом, построение водородной энергетики возможно только при условии интеграции науки, промышленности и образования [5]. Именно интеграция науки, промышленности и образования, образующих вместе полномасштабные производственные силы, – основа реального суверенитета страны [6].

Но современное российское образование не готово к такой интеграции. Это определяется целым рядом факторов: отставанием школьных программ от современного уровня развития науки и практики, отсутствием обновления знаний в образовании, отсутствием плацдармов обучения действию и т.д. Решение данной проблемы не может свестись к введению соответствующих специальностей и предметов в профильные ВУЗы, поскольку комплексный характер проекта требует не только адекватной специальной подготовки, но и принципиально другого общего образования. Подготовку будущих конструкторов и проектировщиков водородной энергетики необходимо начинать в школе. Но эта задача не может быть решена только за счет чрезвычайно важных, но недостаточных популяризаторских средств, таких как водородный всеобуч [7]. Должны быть сформулированы особые требования к общему образованию в области водородной энергетики.

## 2. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБЩЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ В ОБЛАСТИ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Требования к водородному образованию диктуются самими особенностями проекта водородной энергетики. Работа в комплексном прорывном проекте может вестись только командами, в которых представлены все необходимые профессиональные позиции. Но при этом данные позиции должны уметь понимать друг друга и работать сообща. Вот почему образование в области водородной энергетики не может начинаться на ступени специализации: так мы будем готовить людей к работе в уже сложившейся системе деятельности, а не к созданию такой системы. Нам же необходимо подготавливать и выращивать команды конструкторов и проектировщиков новой отрасли и энергетических проектов, посредством которых эта отрасль должна быть построена.

Образование в области водородной энергетики должно совместить в себе два аспекта: оно должно быть общим и универсальным и одновременно давать возможность работать с передовыми знаниями и осваивать передовые образцы практики из различных областей науки и промышленности. Такое образование может быть построено только при условии интеграции науки, промышленности и образования с позиции образования. Получается, что интеграция выступает не только как проблема, которая должна быть решена, но и как принцип, позволяющие встраивать общее образование в области водородной энергетики [8].

Такое образование должно позволять человеку:

• определять передний край развития знаний в энергетике, химии, физике и т.д.;

• разрабатывать на основе этих знаний новые технологические решения;

 проектировать на базе этих решений принципиально новые продукты, производства, инфраструктуры; • создавать и реализовывать сценарии продвижения и практического осуществления разработанных проектов.

В соответствии с таким представлением о возможностях выпускника «водородной» школы можно сформулировать требования к общему образованию в области водородной энергетики:

 учащимся должны транслироваться передовые знания из открытых, развивающихся областей современной науки, а также способы самостоятельно работы с такими знаниями;

• учащиеся должны осваивать различные предметы таким образом, чтобы видеть возможность интеграции этих предметов при решении комплексных проблем;

• учащиеся должны вводиться в постановку и решение комплексных проблем;

 учащиеся должны быть включены в разработку реального проекта;

 учащиеся должны осваивать универсальные методы и средства мышления, коммуникации и действия, что обеспечит им необходимое развитие способностей для самых разных типов дальнейшей работы;

• учащиеся должны осваивать различные типы деятельности, такие как исследование, проектирование, конструирование и т.д.;

• должно быть обеспечено введение как в культуру естественно-научного, так и высокого гуманитарного знания, в том числе в область управленческих технологий;

 должны быть обеспечены плацдармы реальной исследовательской, проектной и конструкторской деятельности учащихся, а также выход на действительную реализацию своего проекта;

• вокруг работы учащихся должна быть сложена полная матрица позиций, состоящая из педагога, ученого и промышленника и методолога, отвечающего за взаимодействие позиций.

Только при названных условиях общее образование будет адекватно сложности проекта водородной энергетики готовить для нее кадровый резерв людей, которые могут эту энергетику выстраивать.

Мы связываем данный тип работы по складыванию новых областей практики с профессионализмом генерального конструктора. Поэтому, на наш взгляд, в образовании должны быть сложены формы подготовки людей и команд, подобных тем, которые разработали и реализовали в СССР атомный проект под руководством И.В. Курчатова, космический проект под руководством С.П. Королева и т.д.

#### 3. МЫСЛЕДЕЯТЕЛЬНОСТНАЯ ПЕДАГОГИКА КАК ОСНОВА ФОРМИРОВАНИЯ ВОДОРОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

При помощи каких педагогических технологий и форм работы может быть сложено образование, удовлетворяющее обозначенным требованиям? Ответ на этот вопрос дает мыследеятельностная педагогика [9]. Мыследеятельностная педагогика предполагает, что содержанием образования должны быть как раз универсальные методы и средства мышления, коммуникации и действия. Это представление строится на основе методологических работ Г.П. Щедровицкого и теории развивающего обучения В.В. Давыдова.

Обучение универсальным техникам и способам мышления позволяет разрешить противоречие между необходимостью передачи знаний и необходимостью формирования способностей. Развитие мышления, с одной стороны, есть развитие способностей учащегося, а с другой стороны, обучение мыслительным способам осуществляется на материале тех знаний, которые должны быть транслированы. Получается, что одновременно транслируются и знания (в том числе, прорывные), и способы работы с ними, например, при обучении моделированию [10].

Ключевым звеном мыследеятельностной педагогики являются метапредметы – особый тип предметов, на которых школьники осваивают работу с универсальными организованностями мышления: знаками, знаниями, проблемами, задачами, ситуациями, сценариями, программами как таковыми. Метапредметное образование позволяет развивать мышление школьников и складывать у них такой набор базовых способностей (понимания, воображения, моделирования, рефлексии, организации действия и т.д.), которые в дальнейшем могут быть обращены в компетентности. Это позволяет готовить школьников к работе в быстро меняющемся мире, где образование превращается в непрерывный процесс, поскольку возникает необходимость освоения все новых и новых знаний и возможностей под задачу. При работе в строящейся водородной энергетике такая необходимость будет естественной: каждый новый энергетический проект потребует освоения новых знаний.

На основе метапредметов может быть предложено новое содержание предметного образования, при котором освоение предметов будет происходить через освоение базовых для данного предмета понятий, способов и методов мыслительной работы. Видение общей мыследеятельностной природы дисциплин позволяет учащемуся, прошедшему такую подготовку, осуществлять интеграцию различных предметов и снимает традиционное разграничение между естественно-научными и техническими дисциплинами, с одной стороны, и гуманитарными предметами, с другой стороны.

Обучение действию осуществляется в рамках проектов, на которых школьники обучаются складывать видение собственного действия по преобразованию некоторой сферы деятельности и выходят на осуществление этого действия при реализации проекта.

Технологии мыследеятельностной педагогики были положены в основу проекта «Школа Будущего» [11]. В рамках данного проекта были разработаны модуль «Прорывные проекты», направленный на разработку способов обучения учащихся работе над реальными прорывными проектами и решению комплексных проблем, и модель «Эпистемотека», направленный на решение проблемы обновления знаний в школе и обучения школьников эпистемическим технологиям работы с передовыми знаниями [12].

В рамках образовательной антропологии, также опирающейся на мыследеятельностную педагогику, построены богатые представления о процессах развития способностей учащихся и возможностей организации этих процессов.

Таким образом, видно, что если задача интеграции науки, промышленности и образования с позиции образования будет решаться в рамках подхода мыследеятельностной педагогики, то такое образование удовлетворит описанным нами требованиям общего образования в области водородной энергетики.

## 4. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ИНТЕГРАЦИИ НАУКИ, ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ОБРАЗОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Для практического построения образования, готовящего к участию в прорывных проектах, в частности в области водородной энергетики, на основе технологий мыследеятельностной педагогики и принципа интеграции науки, промышленности и образования в 2006 году в СЗАО г. Москвы был запущен образовательный эксперимент «Северо-Западный округ – научное будущее России».

Ключевым звеном этого эксперимента стала Школа генеральных конструкторов им. П.Г. Кузнецова, одна из мастерских которой – «Ядерноводородная энергетика» – представляет собой модель дополнительного образования школьников в области водородной энергетики.

Мастерская «Ядерно-водородная энергетика» Школы генеральных конструкторов – сетевая межшкольная площадка, на которой учащиеся получают образование в области водородной энергетики в ходе разработки собственного проекта отрасли водородной энергетики для России.

Учебная программа Школы генеральных конструкторов разработана в рамках мыследеятельностной педагогики. В ходе работы над проектом школьники выводятся на передние рубежи развития знания в областях электрохимии и катализа, мембранных и плазмохимических технологий, ядерной и атомной физики, а также знаний в области управления проектами, организации энергосистемы и проектов ее развития и т.д. Учащиеся осваивают различные типы деятельности, востребованные в работе над проектом: исследование, конструирование, проектирование, разведку, программирование и т.д.

Работа ведется в условиях активной интеграции с наукой: в занятиях принимают участие сотрудники Института водородной энергетики и плазменных технологий РНЦ «Курчатовский институт». Они ведут специальные занятия, посвященные технологиям водородной энергетики, курируют лабораторные занятия на уникальном водородном оборудовании, а также выступают предметными экспертами по отношению к детским отраслевым проектам и проектам элементов отрасли. Интерес к такой форме работы проявили также Институт новых энергетических проблем ОИВТ РАН, ЗАО «Институт энергетических систем».

С 2007 года в округе проводится регулярная выставка «Молодежная ЭКСПО на Северо-Западе» [13], на которой учащиеся демонстрируют свои проекты отраслей и приглашают к обсуждению этих проектов контрагентов, которые заняты построением водородной энергетики в России. Так, в 2007 году на «Молодежной ЭКСПО» была проведена конференция, в рамках которой свое отношение к детско-взрослому проекту инфраструктуры водородной энергетики высказывали представители ИВЭПТ и компании ОАО «РусГидро». Таким образом, данная выставка также является экспериментальной формой интеграции науки, промышленности и образования с позиции образования.

С 2008 года в СЗАО проводится Открытая окружная олимпиада по водородной энергетике, в которой принимают участие как школьники из мастерской «Ядерно-водородная энергетика», так и учащиеся московских школ, не входящих в площадку.

Активный интерес к такой форме работы как Школа генеральных конструкторов проявляется в школах Северного, Северо-Восточного и Юго-Восточного округов. Постоянное наращивание деятельности и появление вокруг Школы генеральных конструкторов новых форм интеграции науки, промышленности и образования показывает успешность проводимого эксперимента. В рамках II Международного форума «Водородные технологии для развивающегося мира» Школа генеральных конструкторов была презентована как модель и технология образования в области водородной энергетики [14].

## 5. ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ШКОЛЫ КОНСТРУКТОРОВ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Школа генеральных конструкторов, разработанная в рамках эксперимента, является моделью дополнительного образования и не затрагивает учебный процесс в целом. Следующим шагом разработки должно стать появление полной модели общеобразовательной школы, которая осуществляла бы подготовку высших инженерно-конструкторских кадров. В области водородной энергетики это – школа конструкторов водородной энергетики, которые способны разрабатывать крупные энергетические проекты и управлять их реализацией так, чтобы проекты складывали инфраструктуру водородной энергетики.

Ключевым звеном такой модели должен стать детско-взрослый инжиниринговый центр. Инжиниринговый центр должен включать в себя:

• конструкторское бюро как площадку актуального обучения конструированию, в том числе в спе-

циальных информационных средах, таких как CA-TIA;

 лаборатории как площадки обучения исследованию;

• центр knowledge management, в котором учащиеся будут осваивать высокие технологии управления проектами и производствами за счет обновления знаний;

• маркетинговый центр, где будет происходить обучение созданию и продвижению рыночных стратегий;

• экспериментальное производство, выступающее площадкой промышленной реализации детсковзрослых проектов новых типов продуктов и проверяющее саму возможность осуществления этих проектов.

Предметом работы детско-взрослого инжинирингового центра должны быть такие экспериментальные энергетические проекты, которые обнаруживают и демонстрируют принципиальные возможности новых технологий, построенных на основе прорывных научных открытий.

Работа школьников в инжиниринговом центре организована как работа команд. Инжиниринговый центр обеспечивает важнейшую составляющую школы – реальный плацдарм выхода на действие, который, с одной стороны, позволяет в актуальной ситуации обучать различным типам деятельности, и, с другой стороны, обеспечивает ситуацию необходимости транслируемых школьникам знаний в практике.

Работа школьников в инжиниринговом центре должна быть обеспечена сложной системой предметного и метапредметного образования. Предметное образование призвано включить учащихся в научную культуру и передать им как необходимую базу знаний, так и знания с переднего края развития наук. Метапредметное образование направлено на складывание у школьников способностей, формирование у них теоретического и рефлексивного мышления и передачу им универсальных способов мышления. Метапредметное образование за счет формирования рефлексивного мышления позволяет учащимся эффективно взаимодействовать в рамках команды, удерживать свою позицию и видеть позиции других, видеть устройство собственной деятельности, устройство транслируемых ему знаний, самостоятельно складывать учебную стратегию.

Еще одним блоком модели должно стать антропологическое сопровождение учебного процесса. Это сопровождение должно быть направлено на отслеживание уровня и процесса развития способностей каждого учащегося за время обучения. Кроме того, должна быть сложена система неидеологического формирования мировоззрения у будущих генеральных конструкторов, для чего должны быть найдены формы, в которых учащиеся попадали бы в ситуацию самоопределения по отношению к важнейшим вопросам развития страны и мира, энергетики в России, выходили бы в личностное отношение к образцам великих ученых, инженеров, конструкторов. Не менее важным является вопрос выхода школьников на социальное действие и обучение их построению и реализации сценариев такого действия. Для этого должна быть сложена система партнерского взаимодействия школы с научными и проектными институтами, промышленными предприятиями, инжиниринговыми компаниями, органами власти.

#### 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обозначенные блоки модели представляют собой вопросы для детальной разработки и программу построения школы конструкторов водородной энергетики. Такая разработка ведется в настоящее время коллективом НИИ ИСРОО на основе 20-летнего опыта разработки и инновации мыследеятельностной педагогики и 4-летнего опыта проведения образовательного эксперимента в области водородного образования.

Описанная модель является ответом на вопрос, каким должно быть эффективное образование в области водородной энергетики, построенное на основе интеграции науки, промышленности и образования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кузык Б.Н., Яковец Ю.В. Россия: стратегия перехода к водородной энергетике. М.: Институт экономических стратегий, 2004. 400 с.
- 2. Кузык Б.Н. Водородные технологии как стратегия инновационного прорыва в энергетике в XXI веке // Альтернативная энергетика и экология. 2007. №2(46), 2007. С. 21 28.
- Легасов Е.А., Пахомов В.П., Сарумов Ю.А. Пример региональной атомно-водородной системы энергообеспечения // Альтернативная энергетика и экология. 2006. №7(39). С. 63.

- Veziroglu T.N. 21-th century's energy: hydrogen energy system // Альтернативная энергетика и экология. 2007. №4(48). С. 29 – 39
- Северо-Западный округ стратегическая инициатива: интеграция науки, промышленности и образования / под ред. Громыко Н.В. М.: Пушкинский институт, 2006. 112 с.
- Дворцин М.Д. Технодинамика: основы теории формирования и развития технологических систем. – М.: Международный фонд истории науки "Дикси", 1993. 456 с.
- 7. Сигов А.А., Шинкаренко В.В., Евдокимов А.А. Водородный всеобуч в России // Альтернативная энергетика и экология. 2006. №6(38). С. 94.
- Чаусов И.С. Интеграция науки, промышленности и образования – основа формирования кадрового резерва водородной энергетики // Энергия. 2009. №6. С. 2 – 12.
- Разработка нового содержания образования и развитие интеллектуальных способностей старших школьников.
  Формирование научности XXI века в образовании: Пособие для учителя. М.: Пушкинский институт, 2001.
  332 с.
- Чаусов И.С. Обучение моделированию как технология вывода школьников на передние рубежи развития естественных наук. Новые педагогические технологии. М.: Центр «Школьная книга», 2008. С. 173 – 195.
- Российская Школа будущего в Москве. Сост. и общ. ред. Голубцова Л.В., Половкова М.В. М.: Пушкинский институт, 2007. 40 с.
- 12. Громыко Н.В. Проблема трансляции теоретического знания в образовательной практике. М: Пушкинский институт, 2009. 360 с.
- 13. Молодежная ЭКСПО 2007 на Северо-Западе Москвы: интеграция науки, промышленности и образования. Каталог выставки / под науч. ред. Громыко Н.В. – М.: ООО «Редакционно-издательский дом «Московская Швейцария», 2007. 76 с.
- 14. Чаусов И.С. Мыследеятельностная педагогика как основа модернизации образования при становлении водородной экономики // Материалы II Международного форума «Водородные технологии для развивающегося мира». М., 2008. С. 140 – 142.

# П.Б. Шелищ<sup>1</sup>, А.Ю. Раменский<sup>1</sup>, С.И. Нефедкин<sup>2</sup>,

НП Национальная ассоциация водородной энергетики (1) Московский энергетический институт (технический университет) (2)

# ВОПРОСЫ ФОРМИРОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ В ОБЛАСТИ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

#### АННОТАЦИЯ

В работе обсуждаются задачи создания российской нормативно-технической базы в области водородной энергетики, обусловленные ее отсутствием либо избыточностью для современных водородных устройств и систем тех действующих норм и правил, которые отражали отечественный опыт нормировавшийся в основном в работе с водородом, сформировавшийся в основном в ракетной и химической отраслях на крупномасштабных объектах в условиях слабых ресурсных ограничений. В качестве первоочередных рассматриваются разработка и принятие необходимых технических регламентов, а также имплементация международных стандартов в области водородных технологий. Основой такой работы должен стать как богатый отечественный, так и на немалый зарубежный опыт последних лет/

Как и в любой другой инновационной области, в водородной энергетике скорость промышленного и коммерческого освоения новых разработок существенно зависит от уровня и качества стандартизации. Следует признать, что с этой точки зрения Россия в настоящее время не благоприятна для практического использования водородных технологий. Так, в Общероссийском классификаторе стандартов в разделе 27. Энергетика и теплотехника предусмотрены классы 27.070 Топливные элементы и 27.080 Водородные технологии, однако в них сейчас нет ни одного стандарта. Между тем, ИСО и МЭК за последние 10 лет приняли свыше двух десятков международных стандартов в области водородных технологий, включая топливные элементы. Поэтому неотложным условием правильного развития водородной энергетики в России мы считаем скорейшую имплементацию этих стандартов путем принятия национальных стандартов ГОСТ Р на их основе. А для обеспечения достойной роли России в глобальном процессе развития водородной энергетики очень важно скорейшее включение российских специалистов в разработку международных стандартов в этой области. Именно так ставит перед собой задачи Технический комитет №29 «Водородные технологии», созданный приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 марта 2008 года № 542.

Сейчас в России имеется более 1,5 тыс. национальных стандартов в области энергетического и электротехнического оборудования. Часть стандартов устанавливают технические требования к газам, используемым в химической, фармацевтической, электронной, металлургической промышленности, связи и энергетике. Два из них касаются непосредственно водорода: ГОСТ 3022-80 «Водород технический. Технические условия.» и ГОСТ Р 51673-2000 «Водород газообразный чистый. Технические условия.» Вполне актуальны для большинства водородных технологий ГОСТ 949-73 «Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на Рр<=19,6 МПа (200 кгс/см кв.). Технические условия.» и ГОСТ 12247-80 «Баллоны стальные бесшовные большого объема для газов на Рр 31,4 и 39,2 МПа (320 и 400 кгс/см кв.). Технические условия.» И, разумеется, для всех технологий производства, хранения, транспортировки и использования водорода актуальны ГОСТ 12.1.004-91 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.» и стандарты, регулирующие транспортировку опасных грузов.

Уникальный отечественный опыт нормирования безопасности при работе с водородом формировался (в виде отраслевых норм и правил) в основном в ракетной и химической отраслях на крупномасштабных объектах в условиях слабых ресурсных ограничений и мало применим для бытовых автономных энергоустановок на топливных элементах или автомобилей, использующих водород в качестве топлива, и для необходимой им инфраструктуры производства, хранения и транспортировки водорода, обслуживания и ремонта водородных устройств и систем. Точнее, перенос этого опыта на условия массового использования водородных технологий просто лишил бы водородную экономику какойлибо перспективы. Но и отсутствие нормативной базы, основу которой в соответствии с федеральным законом «О техническом регулировании» должен составить специальный технический регламент, отнюдь не способствует формированию российской водородной экономики.

Это обстоятельство побудило НАВЭ совместно с Национальной инновационной компанией «Новые энергетические проекты» (дочерняя компания ГМК «Норильский никель») и профильными комитетами Государственной Думы организовать подготовку проекта федерального закона – технического регламента по безопасности водородных устройств и систем. При этом разработчики опирались как на отечественный, так и на немалый зарубежный опыт последних лет, подтверждающий необходимость дифференциации требований к оборудованию в зависимости от количества используемого, транспортируемого, хранимого или производимого им водорода. После публичного обсуждения проекта, предусмотренного федеральным законом "О техническом регулировании", в ноябре 2007 года он был внесен в Государственную Думу председателями двух думских комитетов, в сфере ведения которых находились промышленность и энергетика, М.Л. Шаккумом и В.А.Язевым и одним из авторов этой статьи. Предположительно проект может быть принят Госдумой в осеннюю сессию сего года.

К настоящему времени НАВЭ также подготовлен к публичному обсуждению новый проект технического регламента по безопасности энергетических установок на основе топливных элементов.

Параллельно с этой работой НАВЭ совместно с ТК 29 «Водородные технологии» сформировали план создания национальных стандартов в этой области. Ряд первоочередных проектов был включен в Национальную программу стандартизации на 2009 год. Кратко охарактеризуем эти стандарты.

ГОСТ Р ИСО 16110-1 «Водородные генераторы на основе технологий переработки топлива. Часть 1. Безопасность». Проект разрабатывается на основе международного стандарта ISO 16110 «Hydrogen generators using fuel processing technologies. Part 1: Safety» и предназначается для его прямого применения в национальной системе стандартизации. В нем содержатся требования безопасности при работе с автономными водородными генераторами мощностью менее 400 м<sup>3</sup>/ч при 0 °C и 101,325 кПа, подаваемое преобразующими топливо в водородсодержащий газ, состав и условия которого пригодны для устройств и систем, использующих водород (например, энергетическая установка с топливными элементами, или система компрессии, хранения и транспортировки водорода).

ГОСТ Р ИСО 16111 «Передвижные устройства и системы для хранения водорода на основе гидридов металлов». Проект разрабатывается на основе международного стандарта ISO 16111:2006(E) «Transportable gas storage devices – Hydrogen absorbed in reversible metal hydride» и предназначен для его прямого применения в национальной системе стандартизации. Он определяет требования безопасности при проектировании и использовании устройств и систем для хранения газообразного водорода и распространяется на гидридные устройства и системы, предназначенные для транспортировки водорода. Стандарт не распространяется на бортовые системы транспортных средств, работающих на водороде.

ГОСТ Р ИСО 17268 «Соединительные устройства для многократной заправки сжатым водородом наземных транспортных средств» Проект разработан на основе Международного стандарта ISO 17268:2006(E) «Compressed hydrogen surface vehicle refuelling connection devices» и предназначен для его прямого применения в национальной системе стандартизации. Он распространяется на проектирование, изготовление и эксплуатацию соединительных устройств для заправки наземных транспортных средств сжатым водородом.

ГОСТ Р ИСО 23273-1 «Дорожные транспортные средства на топливных элементах. Требования техники безопасности. Часть 1. Функциональная безопасность транспортного средства». Проект разраба-

тывается на основе международного стандарта ISO 23273-1:2006(Е) «Fuel cell road vehicles — Safety specifications — Part 1: Vehicle functional safety» и предназначается для его прямого применения в национальной системе стандартизации. Настоящий стандарт распространяется на дорожные транспортные средства на топливных элементах, в которых максимальное рабочее напряжение в бортовых электрических схемах не превышает 1000В переменного тока или 1500В постоянного тока в соответствии с национальными или международными стандартами и/или требованиями законодательства. Он устанавливает основные требования к транспортным средствам на топливных элементах.

ГОСТ Р ИСО 23273-2 «Дорожные транспортные средства на топливных элементах. Требования техники безопасности. Часть 2. Защита от опасностей, связанных с использованием водорода, в транспортных средствах, работающих на водородном топливе». Проект разрабатывается на основе международного стандарта ISO 23273-2:2006(E) «Fuel cell road vehicles - Safety specifications - Part 2: Protection against hydrogen hazards for vehicles fuelled with compressed hydrogen» и предназначен для его прямого применения в национальной системе стандартизации. Он распространяется на дорожные транспортные средства на топливных элементах (ТСТЭ), в которых используется сжатый водород, и устанавливает основные требования к транспортным средствам на топливных элементах, касающиеся защиты людей и окружающей среды внутри и снаружи транспортного средства от опасностей, связанных с использованием водорода.

В 2010 году НАВЭ планирует приступить в соответствии с Национальной программой стандартизации к разработке проектов следующей серии стандартов:

ГОСТ Р ИСО 14687 «Топливо водородное. Технические условия на продукцию» Проект планируется разработать на основе Международного стандарта ISO 14687:1999 (E) «Hydrogen fuel — Product specification». Он будет предназначаться для прямого применения в национальной системе стандартизации и определять характеристики качества водородного топлива, обеспечивающие единообразие водородной продукции, производящейся и распределяемой для ипользования в транспортных средствах, бытовых электроприборах и при других применениях водорода в качестве топлива.

ГОСТ Р 15916 «Основные требования безопасности систем с использованием водорода». Проект планируется разработать на основе международного стандарта ISO 23273-3:2006(E) ISO/TR 15916:2004 «Basic considerations for the safety of hydrogen systems» Проект будет выполнен в виде рекомендаций по стандартизации на базе аутентичного перевода технического отчета международного стандарта.

ГОСТ Р 23274-3 «Дорожные транспортные средства на топливных элементах. Требования техники безопасности. Часть 3. Защита людей от поражения электрическим током». Проект планируется разработать на основе международного стандарта ISO 23273-3:2006(E)Fuel cell road vehicles - Safety specifications - Part 3: Protection of persons against electric shock». Он будет предназначаться для прямого применения в национальной системе стандартизации и распространяться на бортовые электрические схемы с рабочим напряжением от 25В до 1000В переменного тока или от 60В до 1500В постоянного тока. Стандарт должен установить основные требования к транспортным средствам на топливных элементах (ТСТЭ), касающиеся защиты людей и окружающей среды внутри и снаружи транспортного средства от поражения электрическим током, и не будет распространяться на ТСТЭ, соединенные с внешним источником электропитания, а также на защиту компонентов, изготовление, техническое обслуживание и ремонт ТСТЭ.

Упомянутые выше базовые международные стандарты разработаны и утверждены Техническим комитетом № 197 «Водородные технологии» ИСО<sup>1</sup>, в котором в качестве членов представлена 21 страна: Аргентина, Австрия, Бельгия, Китай, Дания, Египет, Франция, Германия, Индия, Италия, Япония, Канада, Корея, Нидерланды, Норвегия, Россия, Испания, Швеция, Швейцария, США, Великобритания. В качестве наблюдателей в комитете представлены Австралия, Бразилия, Чешская республика, Финляндия, Гонконг (Китай); Венгрия, Ямайка, Ливийская Арабская Джамахирия, Сербия, Тайланд, Турция.

Помимо упомянутых ранее стандартов, которые планируется имплементировать в национальную систему стандартизации, ТК 197 ИСО к настоящему времени подготовил либо ведет разработку ряда новых проектов международных стандартов, связанных с производством, транспортировкой, хранением и использованием водорода. В табл. 1 приведен перечень тех международных стандартов, которые могут быть использованы при формировании российской нормативно-техничекой базы.

По инициативе Технического комитета №197 «Водородные технологии» разрабатывается проект стандарта ISO/DIS 26142 «Hydrogen detection аpparatus» (Аппаратура обнаружения водорода). Проект разрабатывается рабочей группой №13, в состав которой входят и представители российского технического комитета №29 «Водородные технологии».

Международной стандартизацией в области топливных элементов также активно занимается МЭК<sup>2</sup>, где создан Технический комитет №105 «Технологии топливных элементов». Членами комитета являются представители 15 стран: Великобритании, Германии, Дании, Израиля, Испании, Италии, Канады, Китая, Кореи, Нидерландов, США, Франции, Швеции, Швейцарии, Японии. В качестве наблюдателей в комитете представлены Австралия, Австрия, Бельгия, Бразилия, Египет, Норвегия, Польша, Португалия, Румыния, Сербия, Тайланд, Чешская республика, Финляндия.

К настоящему времени ТК 105 также разработал и утвердил ряд стандартов, касающихся топливных элементов (см. табл. 2).

В последнее время комитеты ИСО и МЭК разрабатывают новые документы в области водородных технологий и топливных элементов не только независимо друг от друга, но и согласованно, а в некоторых случаях совместно.

Достигнутый уровень участия России в международной стандартизации в этой области явно не соответствует претензиям на заметную роль нашей страны в формирующемся «водородном» рын-

	Таблица 1	
№	Номер стандарта	Наименование
1	ISO-14687-2	Топливо водородное. Технические условия на продукцию. Часть 2. Протонообменные мем- браны (РЕМ) топливных элементов для автотранспортных средств.
2	ISO-16110-2	Водородные генераторы с использованием технологии обработки топлива. Часть 2. Проце- дуры определения эффективности.
3	ISO-20100	Водород газообразный. Автомобильные заправочные станции.
4	ISO-22734-1	Водородные генераторы с использованием технологии электролиза воды, процесс - Часть 1: Промышленное и коммерческое применение.
5	ISO-22734-2	Водородные генераторы с использованием технологии электролиза воды, процесс - Часть 2: Бытовое применение.
6	ISO-23828	Дорожные транспортные средства на топливных элементах Измерение топливной эконо- мичности - автомобили, использующие сжатый водород.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> ИСО создана в 1946 году двадцатью пятью национальными организациями по стандартизации. СССР был одним из основателей организации, постоянным членом руководящих органов, дважды представитель Госстандарта избирался председателем организации. Россия стала членом ИСО как правопреемник СССР. Сфера деятельности ИСО - стандартизация во всех областях кроме электротехники и электроники, относящихся к компетенции Международной электротехнической комиссии (МЭК).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> МЭК состоит из представителей национальных служб стандартизации более 60 стран. Она была основана в 1906 году. Первоначально комиссия была расположена в Лондоне, с 1948 года имеет штаб в Женеве. МЭК способствовала развитию и распространению стандартов для единиц измерения, в частности СИ. Членство в Международной электротехнической комиссии открыто только для признанных организаций национальных систем стандартизации. Россия представлена в МЭК Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии.

Таблица 2

№	Номер стандарта	Наименование		
1	МЭК 62282-1	Технологии топливных элементов. Часть 1: Терминология.		
2	МЭК 62282-2	Технологии топливных элементов. Часть 2: Модули топливных элементов.		
3	МЭК 62282-3-1	Технологии топливных элементов. Часть 3-1: Стационарные энергоустановки на топлив- ных элементах. Безопасность.		
4	МЭК 62282-3-2	Технологии топливных элементов. Часть 3-2: Стационарные системы питания от топливных батарей. Методы испытания технических характеристик.		
5	МЭК 62282-3-3	Технологии топливных элементов. Часть 3-3: Системы питания стационарных топливных батарей. Монтаж.		
6	МЭК 62282-5-1	Технологии топливных элементов. Часть 5-1: Системы питания от переносных топливных батарей. Безопасность.		
7	МЭК 62282-6-1	Технологии производства топливных элементов. Часть 6-1: Системы питания топливных микробатарей. Безопасность		
8	МЭК 62282-6-200	Технологии производства топливных элементов. Часть 6-200: Системы питания топливных микробатарей. Методы испытаний рабочих характеристик.		

ке в качестве не только потребителя новых технологий и оборудования, но и их поставщика. Поэтому первоочередную задачу мы видим сейчас в привлечении внимания высших органов государственной власти к водородным технологиям и их стандартизации и в более активном вовлечении в эту сферу российского бизнеса.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Отечественный опыт нормирования безопасности при работе с водородом формировался (и зафиксирован в виде отраслевых норм и правил) в основном в ракетной и химической отраслях на крупномасштабных объектах в условиях слабых ресурсных ограничений и мало применим для бытовых автономных энергоустановок на топливных элементах или автомобилей, использующих водород в качестве топлива.

2. Первоочередное значение имеет принятие технического регламента по безопасности водородных устройств и систем, основой которого должен являться как отечественный, так и на немалый зарубежный опыт последних лет, подтверждающий необходимость дифференциации требований к оборудованию в зависимости от количества используемого, транспортируемого, хранимого или производимого им водорода. Актуальна также задача разработки проекта специального технического регламента по безопасности энергоустановок на основе топливных элементов.

3. НАВЭ и созданный по ее инициативе Технический комитет №29 «Водородные технологии» подготовили и реализуют план имплементации международных стандартов, принятых международными организациями по стандартизации ИСО и МЭК, путем принятия национальных стандартов ГОСТ Р на их основе.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

# НАВЭ – Национальная ассоциация водородной энергетики

ИСО – Международная организация по стандартизации (International Organization for Standardization, ISO) МЭК - Международная электротехническая комиссия (International Electrotechnical Commission, IEC). М.Г. Шеляпина<sup>1</sup>, М.Ю. Сирецкий<sup>1</sup>, Н.Е. Скрябина<sup>2</sup>, D. Fruchart<sup>3</sup>, S. Miraglia<sup>3</sup>

Санкт-Петербургский государственный университет (физический факультет) Санкт-Петербург, Россия (1) Пермский государственный университет (физический факультет), Пермь, Россия (2) MCMF, Institut Néel du CNRS, Grenoble, France (3)

# ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ: НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

#### АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты теоретического исследования нанокомпозитов на основе магния: рассмотрены наноразмерные кластеры гидрида магния, допированные 3*d*-металлами (от Sc до Zn). Проанализировано влияние атомов переходных металлов на геометрию, электронную структуру и энергетические характеристики кластеров. На основе сопоставления выполненных расчетов и имеющихся экспериментальных данных предсказано, какие переходные 3*d* элементы могут служить наиболее эффективными катализаторами для улучшения термодинамических характеристик MgH<sub>2</sub>.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних десятилетий хранение водорода в металлогидридах является объектом пристального внимания исследователей. На сегодняшний день магний (обратимая сорбция водорода до 7.6 весовых процентов в MgH<sub>2</sub>) является одним из наиболее перспективных материалов для хранения водорода. Основным препятствием для прямого использования чистого MgH<sub>2</sub> являются медленная кинетика сорбции/десорбции водорода, высокая окисляемость на воздухе и высокая термодинамическая стабильность.

К настоящему времени накоплен богатый экспериментальный материал по улучшению кинетических параметров диффузии водорода в MgH<sub>2</sub> [1-3] и его термодинамических характеристик [4]. Однако нет единого методологического подхода, позволяющего объяснять наблюдаемые явления и прогнозировать физико-химические свойства MgH<sub>2</sub>, важные с точки зрения технологического процесса. Теоретические расчеты электронной структуры служат ключом к пониманию физических основ формирования металлогидридов. Эвристичность этих расчетов позволяет не только экономить материальные затраты, но и предсказать, например, влияние эффектов замещения атомов на исследуемые характеристики.

Известно, что переход от макро- к наноуровню элементов структуры сопровождается кардинальным изменением физических свойств соединений. В данной работе в рамках теории функционала плотности нами выполнено исследование влияния атомов переходных 3*d* металлов на геометрию электронной структуры и энергетические характеристики наноразмерных кластеров гидрида магния.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

В качестве метода расчета использовался метод теории функционала плотности с обменнокорреляционным функционалом B3PW91. Этот функционал хорошо зарекомендовал себя при расчете кластеров магния [5] и использовался при исследовании влияния атомов Ті и Ni на свойства гидрида магния [6]. Для описания электронных орбиталей был взят набор гауссовых функций в виде базиса 6-311G, широко применяемый для расчета электронной структуры кластеров, содержащих металлические атомы. Все расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian03.

Рассматривались нейтральные кластеры  $Mg_{13}H_{26}$ и  $Mg_{11}M_2H_{26}$  (М – атом 3*d*-металла). В качестве начальной геометрии кластеров, показанной на рис. 1, был выбран фрагмент существующей кристаллической структуры  $Mg_7TiH_x$  со структурным типом  $Ca_7Ge$  [7].



Рис. 1. Исходная геометрия кластеров  $Mg_{13}H_{26}$  и  $Mg_{11}M_2H_{26}$ . Маленькими кружками показаны атомы водорода, большими – атомы металла. Темным цветом выделены позиции, в которых происходит замещение атомов Mg на атомы переходного металла M

В качестве начальных структурных параметров (параметра ГЦК решетки и положения атомов водо-

рода) использовались данные, полученные в ходе оптимизации геометрии с использованием зонного метода FLAPW [8]. В Mg<sub>7</sub>TiH<sub>16</sub> структурная оптимизация приводит к межатомным расстояниям  $d_{Mg-Mg} =$  = 3.432 Å и  $d_{Mg-H} = 2.075$ , 2.142 и 2.187 Å ( $< d_{Mg-H} >$  = 2.135 Å). Отметим, что при анализе межатомных расстояний в кластерах сравнивались средние расстояния. Усреднение проводилось для  $d_{Mg-Mg} \le 3.5$  Å,  $d_{Mg-H} \le 2.4$  Å,  $d_{M-H} \le 2.2$  Å.

Для расчета замещенных кластеров  $Mg_{11}M_2H_{26}$ два атома магния заменялись атомами переходных 3*d* металлов. Во всех рассматриваемых кластерах исходная симметрия  $C_i$  сохранялась. Далее проводилась оптимизация геометрии.

Исследуемыми параметрами являлись геометрия, полная энергия кластера, а также энергия формирования гидрида, приходящаяся на формульную единицу MgH<sub>2</sub>, вычисленная по формуле

$$\Delta E = E(Mg_{13}H_{26}) - E(Mg_{13}) - 13E(H_2)$$
(1)

для кластера  $Mg_{13}H_{26}$  и относительная стабильность кластеров  $Mg_{11}M_2H_{26}$ , определяемая выражением

 $\Delta E_r = E(Mg_{13}M_2H_{26}) - E(Mg_{13}H_{26}) - (E(M_2) - E(Mg_2)), (2)$ 

где  $E(Mg_{13}M_2H_{26})$ ,  $E(Mg_{13}H_{26})$ ,  $E(Mg_{13})$ ,  $E(M_2)$  и  $E(Mg_2)$ – полные энергии соответствующих кластеров;  $E(H_2)$  – энергия молекулы  $H_2$ . Кроме того, оценивалась разность энергий наивысшей заселенной молекулярной орбитали и наинизшей незаселенной:  $E_{HL}$  – аналог ширины запрещенной зоны  $E_g$  в твердом теле. Этот параметр является одним из критериев стабильности кластера; его уменьшение свидетельствует о понижении стабильности всего кластера.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Кластер Мg<sub>13</sub>H<sub>26</sub>

На рис. 2,*а* представлена оптимизированная геометрия кластера Mg<sub>13</sub>H<sub>26</sub>. Как видно из сравнения с рис. 1, после оптимизации металлический каркас становится сплюснутым и более компактным, что приводит к изменениям в расстояниях Mg-Mg: <

 $\langle d_{Mg-Mg} \rangle = 3.202$  Å. Кроме того происходит перераспределение атомов водорода. Среднее расстояние Mg-H по сравнению с исходным кластером уменьшается ( $\langle d_{Mg-H} \rangle = 1.928$  Å), что вполне закономерно, так как исходная геометрия соответствует случаю, когда часть атомов магния замещена атомами титана. А согласно расчетам, выполненным в работе [8], частичное замещение Mg атомами Ti, V или Nb, с которыми магний не образует устойчивых соединений, приводит к увеличению межатомным расстояний.



Рис. 2. Геометрия кластеров  $Mg_{13}H_{26}(a)$  и  $Mg_{11}M_2H_{26}$  для M = Sc, ..., Zn ( $\delta - \pi$ ) после структурной оптимизации

Однако межатомные расстояния в кластере  $Mg_{13}H_{26}$  близки к значению  $d_{Mg-H} = 1.957$  Å, полученному в ходе оптимизации  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, имеющему структуру, родственную  $Mg_7$ TiH<sub>16</sub> [9].



Рис. 3. Распределение плотности состояний (DOS) в  $MgH_2$  [8] (слева) и уровней энергии в кластере  $Mg_{13}H_{26}$  (справа). На графике плотности состояний вертикальная сплошная линия показывает уровень Ферми. На схеме уровней энергии стрелками вверх/вниз показаны соответствующие занятые  $\alpha$  и  $\beta$  состояния

Анализ энергетических уровней кластера показал, что данная кластерная модель приводит к значению  $E_{HL} = 4.7$  eV, близкому к значению ширины запрещенной зоны  $E_g$  в MgH<sub>2</sub> (около 4 eV) [8,9]. На рис. 3 схематично показана связь между шириной запрещенной зоны в кластере и кристалле. Отметим, что в кластере Mg<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, содержащем 4 формульных единицы MgH<sub>2</sub>, значение  $E_{HL}$  составляет 6 eV [6]. Тогда как кластер, содержащий 13 формульных единиц MgH<sub>2</sub>, демонстрирует свойства, близкие к твердому телу.

Далее, используя формулу (1), был выполнен расчет энергии формирования  $\Delta E$  гидрированного кластера Mg<sub>13</sub>H<sub>26</sub>. Полные энергии соответствующих кластеров приведены в табл. 1. Полная энергия молекулы водорода составляет -2.351568 Ry. Полученное значение  $\Delta E = -78.7$  kJ/mol H<sub>2</sub> очень близко

к значению в MgH<sub>2</sub>. Так, для  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> теоретическое значение, рассчитанное методом FLAPW, составляет –71.1 kJ/mol H<sub>2</sub> [10], что очень близко к экспериментальному значению –75 kJ/mol H<sub>2</sub> (см., например, ссылку [11]). Для  $\beta$ -фазы MgH<sub>2</sub>, существующей при высоком давлении, теоретические расчеты дают еще меньшее значение энергии формирования –54.4 kJ/mol H<sub>2</sub> [8]. Для кластера Mg<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, величина  $\Delta E$ , рассчитанная с использованием данных работы [6], составляет –42.5 kJ/mol H<sub>2</sub>. Таким образом, с увеличением размера кластера наблюдается повышение его стабильности.

Высокая стабильность небольших гидридных кластеров и увеличение их стабильности с ростом размера кластера вплоть до определенного значения характерна и для комплексов Al-H [12,13]. В частности, кластер  $Al_{13}H_{13}$  обладает исключительной стабильностью [13]. Однако в отличии от  $MgH_2$  гидриды алюминия метастабильны.

#### 3.2. Кластеры Mg<sub>11</sub>M<sub>2</sub>H<sub>26</sub> с M = Sc, ..., Zn

Для выяснения влияния атомов переходных металлов на стабильность кластера Mg13H26 были проведены аналогичные расчеты в замещенных кластерах Mg<sub>11</sub>M<sub>2</sub>H<sub>26</sub>. Геометрия кластеров после структурной оптимизации приведена на рис. 2, б-л. Видно, что замещение двух атомов Mg на атомы Sc, имеющие по одному 3*d*-электрону, не приводит к существенному изменению формы кластера (см. рис. 2,б). Однако при замещении Мд на Ті (см. рис. 2, в) форма кластера меняется кардинальным образом, и металлический каркас имеет форму, близкую к правильной шестиугольной призме. Дальнейшее заполнение 3*d*-орбитали приводит к постепенному искажению призмы, включая M = Mn, для которого 3*d*-орбиталь заполнена наполовину и общее число 3*d*-электронов в кластере равно 10. Кластер  $Mg_{11}Fe_2H_{26}$  (см. рис. 2,ж), имеет симметрию, близкую к незамещенному кластеру Mg<sub>13</sub>H<sub>26</sub>, однако искажения более заметны по сравнению с  $Mg_{11}Sc_2H_{26}$ .

Кластер	Симметрия	Полная энергия (Ry)	Кластер	Симметрия	Полная энергия (Ry)
Mg <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	$C_i$	-5232.649405	$Mg_2$	$C_{2h}$	-800.1561632
$Mg_{11}Sc_2H_{26}$	$C_i$	-7474.969464	$Sc_2$	$C_{2h}$	-3042.140831
Mg <sub>11</sub> Ti <sub>2</sub> H <sub>26</sub>	$C_i$	-7829.537724	Ti <sub>2</sub>	$C_{2h}$	-3397.032805
Mg <sub>11</sub> V <sub>2</sub> H <sub>26</sub>	$C_i$	-8208.051119	$V_2$	$C_{2h}$	-3775.093452
$Mg_{11}Cr_2H_{26}$	$C_i$	-8609.843879	Cr <sub>2</sub>	$C_{2h}$	-4176.704967
Mg <sub>11</sub> Mn <sub>2</sub> H <sub>26</sub>	$C_i$	-9035.964157	Mn <sub>2</sub>	$C_{2h}$	-4603.015054
Mg <sub>11</sub> Fe <sub>2</sub> H <sub>26</sub>	$C_i$	-9486.782591	Fe <sub>2</sub>	$C_{2h}$	-5053.802634
Mg <sub>11</sub> Co <sub>2</sub> H <sub>26</sub>	$C_i$	-9963.208326	Co <sub>2</sub>	$C_{2h}$	-5530.131020
Mg <sub>11</sub> Ni <sub>2</sub> H <sub>26</sub>	$C_i$	-10465.48318	Ni <sub>2</sub>	$C_{2h}$	-6032.437461
Mg <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> H <sub>26</sub>	$C_i$	-10993.978813	Cu <sub>2</sub>	$C_{2h}$	-6561.451820
$Mg_{11}Zn_2H_{26}$	$C_i$	-11549.414984	Zn <sub>2</sub>	$C_{2h}$	-7117.024769

Таблица 1. Полная энергия рассчитанных кластеров

Mg <sub>13</sub>	$T_d$	-5201.3025582		

Последующее увеличение числа 3*d*-электронов, приводит снова к форме кластера, близкой с шестиугольной призме, и с ростом числа 3*d*электронов происходит ее последовательное искажение.

Однако такая «периодичность» изменения формы кластера с ростом числа 3*d*-электронов не влечет за собой периодичности изменения межатомных расстояний. На рис. 4,*a*-в показаны зависимости средних межатомных расстояний от номера 3*d* атома. Для удобства сравнения с незамещенным кластером пунктиром показаны значения межатомных расстояний в Mg<sub>13</sub>H<sub>26</sub>.



Рис. 4. Значения средних межатомных расстояний в кластерах  $Mg_{11}M_2H_{26}$  от порядкового номера 3*d*-металла:  $a = \langle d_{Mg-Mg} \rangle$ ,  $\delta = \langle d_{Mg-H} \rangle - (\delta)$  и  $s = \langle d_{M-H} \rangle$ . Горизонтальной пунктирной линией показаны средние значения в кластере  $Mg_{13}H_{26}$ 

Из графика, представленного на рис. 4,*а* видно, что замещение Mg на переходный металл приводит к уменьшению расстояний Mg-Mg. Если для M = = Fe, Co, Ni эти изменения несущественны, то для M = Sc и Ti длина связи Mg-Mg в среднем уменьшается на 1.6 %, а для Zn – на 2.2 %

Если рассмотреть зависимость длин связей Mg-H, представленную на рис. 4,6, то видно, что для всех кластеров, кроме  $Mg_{11}Co_2H_{26}$  и  $Mg_{11}Ni_2H_{26}$ , средняя длина связи водорода с магнием увеличивается на 1-2 %, а для  $Mg_{11}Mn_2H_{26}$  – на 5 %. Зависимость расстояний 3*d*-металл – водород, показанная на рис. 4,*в*, сначала монотонно убывает с увеличением числа 3*d*-электронов, вплоть до M = Co, а затем возрастает. Причем диапазон изменений колеблется от 2.029 Å для  $Mg_{11}Sc_2H_{26}$  до 1.569 Å для  $Mg_{11}Co_2H_{26}$ . Это свидетельствует о том, что водород довольно сильно связан с атомами 3*d* металла. Аналогичные выводы были сделаны и для Гидридов' $M_7MH_{16}$  и  $M_6MH_{16}$  (M = Ti, V.u.Nb)



Рис. 5. Распределение плотности состояний в  $Mg_6TiH_{16}$  [8] (слева) и уровней энергии в кластере  $Mg_{11}Ti_2H_{26}$  (справа)

Анализ энергетических уровней кластеров  $Mg_{11}M_2H_{26}$  показал, что при частичном замещении атомов магния атомами переходного металла величина  $E_{HL}$  резко уменьшается. Это можно сопоставить с формированием дополнительной частично заполненной 3*d*-зоны в центре запрещенной зоны в гидридах магния:  $Mg_7MH_{16}$  и  $Mg_6MH_{16}$  с M = Ti, V, Nb [8],  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub>, допированном атомами 3*d* металлов [10], MgFeH<sub>6</sub> [14], Mg<sub>3</sub>MnH<sub>7</sub> [15]. На рис. 5 схематично показана связь  $E_{HL}$  в кластере  $Mg_{11}Ti_2H_{26}$  и  $E_g$  в  $Mg_6TiH_{16}$  [8].

На рис. 6 приведена зависимость значения  $E_{HL}$  от замещающего магний 3*d* атома. Видно, что зависимость для атомов с четным и нечетным числом электронов существенно различна: для первых с ростом атомного номера она возрастает от 2.5 до 5 eV, а для вторых – почти не зависит от атомного номера и близка к 1 eV.



Рис. 6. Зависимость величины  $E_{HL}$  в кластерах  $Mg_{11}M_2H_{26}$  от порядкового номера 3d-металла. Горизонтальной пунктирной линией показано значение  $E_{HL}$  в кластере  $Mg_{13}H_{26}$ 

Как уже отмечалось выше, сужение расстояния между заполненными и незаполненными уровнями энергии свидетельствует о понижении стабильности кластера. В этой связи наименьшую стабильность должны демонстрировать кластеры, в которых магний замещен на атом 3*d* металла с нечетным числом электронов: Sc, V, Mn, Co, Cu.

Далее, для исследования влияния эффектов замещения на энергетические характеристики  $MgH_2$ , используя выражение (2) и значения полной энергии соответствующих кластеров, приведенные в табл. 1, была рассчитана стабильность кластеров  $Mg_{11}M_2H_{26}$  относительно незамещенного кластера  $Mg_{13}H_{26}$ . Результаты представлены на рис. 7.



Рис. 7. Зависимость относительной стабильности кластеров  $Mg_{11}M_2H_{26}$  от порядкового номера 3*d*-металла. Горизонтальной пунктирной линией показана линия нуля, соответствующая незамещенному кластеру  $Mg_{13}H_{26}$ 

Из приведенной на рис. 7 зависимости видно, что для всех кластеров, за исключением кластера, содержащего Zn, значение  $\Delta E_r$  отрицательно. Это говорит о том, что добавление переходного металла приводит к дополнительной стабилизации кластера. Полученный результат был весьма неожиданным, поскольку зонные расчеты [8,10] приводят к обратному результату: частичное замещение Mg на атомы переходных металлов понижает стабильность гидрида магния.

Однако надо обратить внимание на то, что в зонных и кластерных расчетах относительная стабильность  $\Delta E_r$  определена по-разному. В зонных методах в выражении (2)  $E(M_2)$  и  $E(M_{22})$  – полные энергии соответствующих металлов. Возможно, более независимой характеристикой для оценки стабильности гидридных кластеров является энергия формирования, определенная аналогично выражению (1). Для расчета данной характеристики замещенных кластеров необходимо провести оптимизацию геометрии металлических кластеров  $Mg_{11}M_2$ . Такие расчеты нами ведутся в настоящее время.

Тем не менее, данные, представленные на рис. 7, позволяют объяснить столь существенно различную роль атомов Ті и Ni в ускорении процессов сорбции/десорбции водорода в магнии, наблюдаемую экспериментально: Тi служит хорошим катализатором [3], тогда как влияние Ni выражено слабо [16].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе расчетов кластеров  $Mg_{13}H_{26}$  и  $Mg_{11}M_2H_{26}$ , где M = 3d металл, выполненных в рамках метода теории функционала плотности, были получены следующие результаты:

- для кластера  $Mg_{13}H_{26}$  исследуемые характеристики близки к значениям в  $MgH_2$ , а именно: межатомные расстояния, расстояние между наивысшей заполненной и наинизшей свободной молекулярной орбиталью  $E_{HL}$ , энергия формирования гидрида;

- при частичном замещении атомов магния атомами переходных металлов происходит искажение формы кластера (менее выражено для M = Sc и Fe), сокращаются расстояния Mg-Mg, тогда как расстояния Mg-H возрастают (за исключением M = Co и Ni); анализ длин связи M-H показывает, что водород сильно связан с атомами 3*d* металла;

- исходя из комплексного анализа полученных результатов можно заключить, что наиболее перспективным с точки зрения усовершенствования материалов для хранения водорода является использование в качестве добавок к MgH<sub>2</sub> таких переходных металлов как Sc, Ti, V, Cu и Zn

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (совместный российско-французский проект № 07-08-92168-НЦНИ-а) и Министерства образования и науки РФ (целевая программа «Развитие научного потенциала высшей школы» проект № 2.1.1/2002).

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

DOS — плотность состояний

FLAPW — полнопотенциальный метод линеаризованных присоединенных плоских волн

- *d* межатомное расстояние, Å
- *<d>—* среднее межатомное расстояние, Å
- *Е* полная энергия кластера, Ry

 $\Delta E$  — энергия формирования гидрида, приходящаяся на молекулу H<sub>2</sub>, kJ/mol H<sub>2</sub>

 $\Delta E_r$  — относительная стабильность кластера, приходя-

щаяся на молекулу H<sub>2</sub>, kJ/mol H<sub>2</sub>

Eg — ширина запрещенной зоны, eV

 $E_{HL}$  — разность энергий наивысшей заселенной орбитали кластера и наинизшей незаселенной, eV

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // J. Alloys Compd. 1999. V. 288, P. 217-225.
- Skripnyuk V.M., Rabkin E., Estrin Y., Lapovok R. Improving hydrogen storage properties of magnesium based alloys by equal channel angular pressing // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 6320-6324.

- Charbonnier J., de Rango P., Fruchart D., Miraglia S., Pontonnier L., Rivoirard S., Skryabina N., Vulliet P. Hydrogenation of transition element additives (Ti, V) during ball milling of magnesium hydride // J. All. Compd. 2004. V. 383. P. 205-208.
- Sato T., Kyoi D., Rönnebro E., Kitamura N., Sakai T., Noréus D. Structural investigations of two new ternary magnesium–niobium hydrides Mg<sub>6.5</sub>NbH<sub>~14</sub> and MgNb<sub>2</sub>H<sub>~4</sub> // J. All. Compd. 2006. V. 417. P. 230-234.
- Lyalin A., Solovyov I.A., Solovyov A.V., Greiner W. Evolution of the electronic and ionic structure of Mg clusters with increase in cluster size // Phys. Rev. A 2003.V.67 P. 063203-1-13.
- Siretskiy M.Yu., Shelyapina M.G., Fruchart D., Miraglia S., Skryabina N.E. Influence of a transition metal atom on the geometry and electronic structure of Mg and Mg–H clusters // J. All. Compd. 2009. V. 480 P. 114-116.
- 7. Kyoi D., Sato T., Rönnebro E., Kitamura N., Ueda A., Ito M., Katsuyama S., Hara S., Noréus D., Sakai T. A new ternary magnesium–titanium hydride Mg<sub>7</sub>TiH<sub>x</sub> with hydrogen desorption properties better than both binary magnesium and titanium hydrides // J. All. Compd. 2004. V. 372 P. 213-217.
- Shelyapina M.G., Fruchart D., Wolfers P. Electronic structure and stability of new FCC magnesium hydrides Mg<sub>7</sub>MH<sub>16</sub> and Mg<sub>6</sub>MH<sub>16</sub> (M = Ti, V, Nb): an ab initio study // Int. J. Hydrogen Energy. Отослана в печать.
- 9. Vajeeston P., Ravindran P., Hauback B.C., Fjellvå, H., Kjekshus A., Furuseth S., Hanfland M. Structural stabil-

ity and pressure-induced phase transitions in  $MgH_2$  // Phys. Rev. B 2006. V. 73. P. 224102-1-8.

- Son Y., Son Z.X., Yang R. Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium dihydride for hydrogen storage applications: A first-principles investigation // Phys. Rev. B 2004. V. 69. P. 094205-1-11.
- 11. Handbook of Chemistry and Physics, Section D / Ed. Weast, R.C. New York: CRC Press. 1974.
- Kawamura H, Kumar V., Sun Q., Kawazoe Y. Cyclic and linear polymeric structures of Al<sub>n</sub>H<sub>3n</sub> (n=3–7) molecules // Phys. Rev. A 2003. V. 67. P. 063205-1-8.
- 13. Jung J., Hana Y.-K. Structure and stability of  $Al_{13}H_n$  (n = 1–13) clusters: Exceptional stability of  $Al_{13}H_{13}$  // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 064306-1-3.
- 14. Halilov S.V., Singh D. J., Gupta M., Gupta R. Stability and electronic structure of the complex K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> -structure hydrides DMH<sub>6</sub> (D = Mg, Ca, Sr; M=Fe,Ru,Os) // Phys. Rev. B 2004. V. 70. P. 195117-1-11.
- Gupta M., Singh D. J., Gupta R. Origin of the 20electron structure of Mg<sub>3</sub>MnH<sub>7</sub>: Density functional calculations // Phys. Rev. B 2005. V. 71. P. 092107-1-4.
- Huot J., Pelletier J.F., Lurio L.B., Sutton M., Schulz R. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH<sub>2</sub>–Nb nanocomposites // J. Alloys Compd. 2002. V. 330-332. P. 727-731.

Яньков Г.Г., Лазарев Д.О., Минко К.Б., Артёмов В.И.

ГОУ ВПО «Московский энергетический институт (технический университет)»

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ «МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЙ АККУМУЛЯТОР—ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ»

## АННОТАЦИЯ

Проведены исследования нестационарных режимов работы системы «металлогидридный аккумулятор — топливный элемент» при изменяющейся мощности ТЭ. Показано, что для получения расчетных результатов, согласующихся с экспериментальными данными, необходимы прежде всего достоверные и более подробные p - x - T диаграммы для водородпоглощающего сплава, используемого в экспериментальном аккумуляторе.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Создание автономных энергоустановок на основе низкотемпературных топливных элементов (с твердополимерным электролитом и щелочных) является одним из наиболее важных направлений НИОКР в области водородной энергетики. По мнению академика РАН Н.Н. Пономарева-Степнова [1] в ближайшие десятилетия ожидается резкий рост спроса на водород. При этом наибольший прирост спроса дадут автотранспорт и системы рассредоточенного энергоснабжения вследствие их перехода на водородные топливные элементы (ТЭ). Энергоустановки на базе ТЭ мощностью 1-20 кВт могут найти широкое применение в качестве источников автономного и бесперебойного питания таких потребителей, как узлы телекоммуникаций, дата-центры различных компаний, медицинские учреждения И Т.Д. Размещение автономных установок мощностью до 20 кВт предполагается в непосредственной близости от потребителя энергии, что требует от систем топливообеспечения высокого уровня безопасности, надежности и экологической чистоты. Этому требованию отвечают системы хранения водорода на основе обратимых твердофазных водородпоглощающих материалов.

Известно, что процессы сорбции/десорбции водорода металлами сопровождаются большими тепловыми эффектами и характеризуются существенной зависимостью равновесного давления от температуры. Именно поэтому важнейшей задачей при проектировании металлогидридных (МН) систем является обеспечение надлежащего теплового состояния аккумулирующей среды, которая представляет собой мелкодисперсную засыпку с размерами частиц порядка  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  м. Низкая эффективная теплопроводность металлогидридных засыпок в значительной мере препятствует организации теплового режима в аккумуляторе, необходимого для обеспечения заданного расхода водорода, поступающего в ТЭ. При этом отсутствие инженерных методик расчета больших аккумуляторов с наперед заданными характеристиками каждый раз превращает конструирование нового устройства в непростую оптимизационную задачу.

Еще одна немаловажная особенность систем «МН аккумулятор — ТЭ» состоит в возможности использования низкопотенциального тепла из системы охлаждения ТЭ для нагрева металлогидридных картриджей аккумулятора, десорбирующих водород. Эффективность использования этого тепла непосредственным образом связана с кпд энергоустановки в целом.

Поскольку многовариантные экспериментальные разработки отличаются значительными трудоемкостью и стоимостью, актуальной задачей является численное моделирование процессов в системах «МН аккумулятор — ТЭ» с целью оптимизации конструкторских решений, режимов работы устройств и создания эффективных систем.

Настоящая работа является продолжением серии исследований [2—5], посвященных численному моделированию процессов тепломассообмена в МН реакторах сложной формы. Основная задача на данном этапе состояла в попытке воспроизвести экспериментальные данные, полученные в Объединенном институте высоких температур РАН (ОИВТ РАН) на установке «МН аккумулятор — ТЭ» при изменяющейся во времени мощности энергоустановки.

# 2. ОПИСАНИЕ КОНСТРУКЦИИ РЕАКТОРА

МН реактор, разработанный в ОИВТ РАН, выполнен в виде набора из 48 цилиндрических коаксиальных труб (картриджей), собранных в трубный пучок треугольной упаковки.

Продольный и поперечный разрезы картриджа представлены на рис. 1.



Рис. 1. Продольный и поперечный разрезы металлогидридного картриджа (размеры даны в мм)

Порошкообразный водородпоглощающий интерметаллический сплав (ИМС) заключен в пространстве между внешней и внутренней стенками картриджа и заполняет примерно 2/3 объема. Остальная часть заполняется водородом, выделяющимся в процессе десорбции. По технологическим причинам внутренняя трубка каждого картриджа выполнена в виде двухходового кольцевого канала. Во внутреннюю трубку подается нагревающая жидкость — вода с температурой 20—80 °C. Наружная поверхность картриджа нагревается окружающим воздухом, температура которого принята равной 15 °C, а коэффициент теплоотдачи к воздуху  $\alpha_f = 20 \text{ Вт/(m}^2 \cdot \text{K})$ .

В качестве абсорбента использовался ИМС La<sub>0,5</sub>Nd<sub>0,5</sub>Al<sub>0,1</sub>Fe<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>4,3</sub>, разработанный в МГУ им. М.В. Ломоносова. Средний размер частиц сплава  $\overline{d}_p = 2$  мкм, пористость засыпки  $\varepsilon = 0,5$ , начальная плотность ИМС  $\rho_s^0 = 7, 6 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, молекулярный вес  $M_{\rm M} = 421,5$  кг/моль.

Для расчета равновесного давления ( $p_{eq}$ ) в зависимости от массовой доли поглощенного водорода (x) и температуры (T) в качестве «базовых» использовались две изотермы (293 К и 353 К), экспериментально полученные разработчиками сплава (рис. 2). При этом  $p_{eq}$  определялось по соотношению (1), следующему из уравнения Вант-Гоффа.

$$p_{eq}(T,x) = p_{eq}(T_0,x) \exp\left(-\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right), \quad (1)$$

где  $\Delta H = 35 \text{ кДж/ моль } H_2$  — тепловой эффект реакции десорбции, *х* — массовая доля водорода в твердофазном связанном состоянии,  $T_0 = 292 \text{ K}$ , 353 K.



Рис. 2. Изотермы равновесного давления в зависимости от массовой доли водорода в твердой фазе. Экспериментальные данные: I - T = 293 K, 2 - T = 353 K; I' -изотерма T = 293 K, рассчитанная по (1) и экспериментальным данным для T = 353 K

# **3.** КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ МАТЕМАТИЧЕ-СКОЙ МОДЕЛИ

Математическая модель процессов тепломассопереноса в пористой металлогидридной системе подробно обсуждается в [2—5], поэтому в настоящей работе ограничимся лишь ее кратким описанием.

Трехмерная нестационарная математическая модель включает в себя систему уравнений сохранения массы, импульса и энергии для твердой и газовой фаз, записанных для гетерогенной среды в приближении взаимопроникающих континуумов. Твердая фаза состоит из непроницаемых структур (стенки модуля) и проницаемых «активных» структур (слои частиц интерметаллида).

Система дифференциальных уравнений решалась численно с помощью пакета прикладных программ «ANES», разработанного на кафедре инженерной теплофизики МЭИ [6].

Расчет коэффициента межфазного теплообмена проводился по формуле Ранза [7] для числа Нуссельта:

$$Nu_d = 2 + 1, 1(\epsilon Re_d)^{0,6} Pr^{1/3},$$

где Nu<sub>d</sub> =  $\alpha_{sg}\overline{d}_p/\lambda_g$ ; Re<sub>d</sub> =  $\rho_g w_g \overline{d}_p/\mu_g$ . Для определения коэффициента проницаемости пористой среды использовалось соотношение [8]:

$$k_{i} = k = C_{k} \overline{d}_{p}^{2} \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{2}, i = r, \varphi, z$$
$$C_{k} = \left(150 + 1,75 \operatorname{Re}_{d} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^{-1}.$$

Скорость десорбции водорода из твердой фазы рассчитывалась по формуле, предложенной авторами [9]:

$$\dot{m} = -C_{\rm d} (1-\varepsilon) \rho_{\rm s}^0 \frac{M_{\rm H}}{M_{\rm M}} X_{\rm s} \exp\left(-\frac{E_{\rm d}}{RT}\right) \frac{p_{\rm eq} - p}{p_{\rm eq}} X_{\rm s}$$

где  $C_{\rm d}$  = 9,57 с<sup>-1</sup>,  $E_{\rm d}$  = 16,42 кДж/моль H<sub>2</sub>,  $X_{\rm s}$  = 6, X — мольная доля поглощенного водорода,  $\dot{m}$  — объемная плотность потока массы десорбируемого водорода.

Методика вычисления коэффициента эффективной теплопроводности газовой фазы была разработана ранее и описана в публикациях [2—5]. Поля скорости и температуры в каналах охлаждения рассчитывались также с помощью исходной системы уравнений. В контрольных объемах (КО) расчетной сетки, соответствующих жидкой фазе, использовались теплофизические свойства воды, а в КО, приходящихся на твердые стенки — свойства нержавеющей стали. Компоненты вектора скорости тождественно равнялись нулю в КО, соответствующих твердой непроницаемой фазе. Таким образом, сопряженная задача решалась методом сквозного счета, подробно описанном в [10].

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Работоспособность математической модели и программных средств в целом применительно к рассматриваемой конструкции МН аккумулятора продемонстрирована в [5] на примере десорбции водорода при заданном постоянном давлении в реакторе. Рассчитанные при различных давлениях режимы работы аккумулятора отличались переменным во времени массовым потоком десорбируемого водорода. На практике при заданной постоянной мощности ТЭ расход водорода также должен быть постоянным, что обеспечивается соответствующими регуляторами расхода и температурой греющего теплоносителя. На рис. 3 и 4 представлены экспериментальные данные ОИВТ РАН в виде зависимостей давления (p) в реакторе и температуры ( $t_{\rm ex}$ ) теплоносителя на входе в реактор от времени для обеспечения заданной мощности ТЭ, работающего на внешнюю нагрузку. Экспериментально полученные и рассчитанные зависимости объемного расхода десорбируемого водорода (  $\dot{V}$ , н.л/мин) от времени представлены на рис. 5. На экспериментальной кривой  $\dot{V} = \dot{V}(\tau)$  хорошо различимы участки, соответствующие трем режимам: режиму с малым рас- $\dot{V} \approx 8-9$ н.л/мин ходом водорода при  $0 < \tau \le 40$  мин, переходному режиму при  $40 < \tau \le 47$  мин и режиму с высоким расходом водорода  $\dot{V} \approx 50$ —55 н.л/мин при 47 <  $\tau \le 150$  мин. Переходный режим был реализован в эксперименте с помощью практически ступенчатого изменения температуры греющего теплоносителя t<sub>вх</sub> с 30 до 40 °С и падением давления в реакторе с 9,5 до 7,5 бар. Дальнейшее ступенчатое повышение температуры t<sub>вх</sub> обусловлено необходимостью поддержания расхода водорода на уровне 50-55 н.л/мин. При этом, как видно на рис. 2, давление в реакторе изменяется крайне нерегулярно.



гис. 5. зависимость давления в мін аккумуляторе от времени



Рис. 4. Зависимость температуры греющего теплоносителя от времени: 1 — эксперимент; 2 — аппроксимация, используемая в расчетах



Рис. 5. Зависимость объемного расхода десорбируемого водорода от времени: 1 — экспериментальные данные, 2 — расчет с использованием «базовой» изотермы 20 °C, 3 — расчет при τ > 93 мин с использованием «базовой» изотермы 80 °C

На первом этапе исследований численно моделировался режим ( $\tau < 40$  мин) с малым расходом водорода. В качестве исходных данных задавались начальная температура МН модуля  $T_0 = 15 \,^{\circ}\text{C}$  и массовая доля водорода в твердой фазе x<sub>0</sub>. Экспериментальные данные  $p = p(\tau)$  и  $t_{BX} = t_{BX}(\tau)$  интерполировались сплайнами. В качестве «базовой» изотермы для расчета равновесного давления по уравнению (1) была выбрана экспериментально полученная изотерма 293 К (см. рис. 2, кривая 1). На рис. 6 сопоставлены расчетные данные, полученные при различных  $x_0 = 1,137; 1,15; 1,2\%$ , и экспериментальные данные ОИВТ РАН. Любопытно отметить, что изменение начальной массовой доли водорода в твердой фазе заметно влияет на рассчитанные зависимости  $\dot{V} = \dot{V}(\tau)$ . Это обстоятельство связано с резким ростом равновесного давления в области x > 0,9 %. При этом незначительное изменение  $x_0$  влечет за собой заметное повышение  $p_{eq}$ , что в свою очередь существенно интенсифицирует десорбцию водорода.



го водорода от времени: 1 — экспериментальные данные; 2—4 — результаты расчета при  $x_0 = 1,137; 1,15; 1,2\%$ 

Поскольку при проведении экспериментальных исследований начальная массовая доля водорода в твердой фазе с достаточной точностью не определялась, в дальнейших расчетах значение x<sub>0</sub> было принято равным 1,15 %. Полученный при данном значении x<sub>0</sub> расход десорбируемого водорода почти постоянен в интервале 10 < τ < 40 мин и равен 5-6 н.л/мин, что примерно в 1,5 раза ниже значений, зафиксированных в эксперименте. На наш взгляд основная причина указанного расхождения расчетных и экспериментальных данных заключается в недостаточной точности *p*-*x*-*T* диаграммы для используемого ИМС. На рис. 2 пунктиром (1') изображена изотерма t = 20 °C, рассчитанная по уравнению (1) с использованием экспериментальных данных для  $t = 80 \,^{\circ}\text{C}$  (кривая 2). При x > 0.6 % измеренные (кривая 1) и «пересчитанные» (кривая 1') значения равновесного давления для  $t = 20 \,^{\circ}\text{C}$  существенно различаются, при этом различие увеличивается с ростом х. Разумеется, использование уравнения (1) не является безукоризненно корректным, однако в относительно узком интервале температур обычно характеризуется приемлемой точностью. Результаты моделирования системы «МН аккумулятор — ТЭ» для всего временного диапазона представлены на рис. 5 двумя кривыми  $\dot{V} = \dot{V}(\tau)$ . Кривая 2 получена с использованием в качестве «базовой» экспериментальной изотермы  $t = 20 \,^{\circ}\text{C}$ , кривая 3 — с использованием экспериментальной изотермы t = 80 °C при  $\tau > 93$  мин. Хорошо видно, что рассчитанный объемный расход водорода при  $\tau > 45$  мин не постоянен. Осцилляции с небольшой амплитудой, заметные на кривых 2 и 3, объясняются кусочнолинейными аппроксимациями «базовых» изотерм равновесного давления, использованными при проведении расчетов во всем диапазоне времени работы аккумулятора. Следует также отметить, что при использовании, начиная с  $\tau = 93$  мин, в качестве базовой экспериментальной изотермы  $t = 80 \,^{\circ}\text{C}$  в расчетах зафиксирована абсорбция водорода вплоть ло τ = 130 мин (кривая 3). Это и неудивительно, так как при этих временах давление в системе оказывалось выше равновесного, рассчитанного указанным методом. Поскольку температура теплоносителя на входе в аккумулятор и давление в системе фиксировались в эксперименте с достаточной точностью (и именно эти данные задавались в качестве исходных при проведении расчетов), полученное расхождение между данными расчета и эксперимента по расходу десорбируемого водорода объясняется, как указывалось выше, недостаточной точностью *p*-*x*-*T* диаграммы используемого ИМС. Следует отметить, что в течение всего времени эксперимента массовая доля водорода в твердой фазе уменьшилась до значение x = 0,65 %.

#### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования продемонстрировали возможность моделирования с помощью разработанных математических моделей и программных средств нестационарных режимов работы системы «МН аккумулятор — ТЭ» при изменяющейся мощности ТЭ. Для получения расчетных данных в достаточной степени соответствующих экспериментальным данным необходимы прежде всего достоверные и более подробные p - x - T диаграммы для ИМС, используемого в экспериментальном аккумуляторе.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 год» (мероприятие 1.2.2 «Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук», номер Госконтракта П1357), а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-08-00282-а) и Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (проект № МК-1411.2009.8).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Пономарев-Степной Н.Н. Атомно-водородная энергетика // Технополис. 2008. №1 (14). С. 2.
- Численное моделирование процессов тепломассообмена в металлогидридных аккумуляторах водорода / В.И. Артемов, Д.О. Лазарев, Г.Г. Яньков и др. // Труды Третьей Российской национальной конференции по теплообмену. М.: Издательство МЭИ. 2002. Т. 5. С. 157—165.
- Влияние неабсорбируемых газовых примесей на процессы тепломассообмена в металлогидридных устройствах для аккумулирования и очистки водорода / В.И. Артемов, Д.О. Лазарев, Г.Г. Яньков и др. // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. № 6. С. 972—989.
- Численный анализ процессов тепломассопереноса в кожухотрубном металлогидридном аккумуляторе водорода на основе математической модели пористых сред / В.И. Артемов, О.В. Боровских, Д.О. Лазарев, Г.Г. Яньков // Вестник МЭИ, 2008. №1. С. 63—73.
- 5. Численное моделирование процессов десорбции водорода в металлогидридном аккумуляторе / В.И. Артемов, О.В. Боровских, Д.О. Лазарев, К.Б. Минко // Труды XVII Школы-семинара молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в аэрокосмических технологиях». 25—29 мая 2009 г., г. Жуковский. В 2 томах. — М. : Издательский дом МЭИ, 2009. Т. 2. С. 282—285.
- Численное моделирование процессов тепло- и массообмена в элементах теплотехнического и энергетического оборудования / В.И. Артемов, В.Е. Карпов, М.В. Макаров, Г.Г. Яньков // Теплоэнергетика. 2000. №7. С. 52—59.
- Ranz W.E. Friction and transfer coefficients for single particles and packet beds // Chem. Engng. Prog. 1952. 48. P. 247—253.
- Справочник по теплообменникам: В 2 т. Т. 1 / Пер. с англ.; Под ред. Б.С. Петухова, В.К. Шикова. М.: Энергоатомиздат. 1987 г.
- Jemni A., Ben Nasrallah S., Lamloumi J. Experimental and theoretical study of metal-hydride reactor // Int. J. of Hydrogen Energy, 1999. 24. P. 339—350.
- Патанкар С. Численные методы решения задач тепломассообмена и динамики жидкости: Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1984. 152 с.

Секция 4


Е.П. Антонова, И.Ю. Ярославцев, Д.И. Бронин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

### ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В ПРОТОННОМ ПРОВОДНИКЕ BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>

#### АННОТАЦИЯ

Импедансным методом при температурах 300-600 °C изучена электропроводность протонного проводника  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  (BZY10) в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе, насыщенной  $H_2O$  или  $D_2O$  при комнатной температуре. Проведено разделение полной электропроводности образцов на составляющие: проводимость объема и границ зерен. Установлено, что при  $Po_2>10^5$  атм BZY10 проявляет значительную дырочную проводимость, а при  $Po_2<10^{-5}$  атм электроперенос осуществляется ионными носителями. Изотопный эффект при растворении в образцах легкой ( $H_2O$ ) или тяжелой ( $D_2O$ ) воды проявляется в меньшей электропроводности и большей энергии активации проводимости в случае  $D_2O$ , например, для объема зерен 47 и 55 кДж/моль, когда электроперенос осуществляется протонами и дейтронами соответственно.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из относительно новых направлений твердотельной электрохимии является изучение явления протонной проводимости. Известно, что при повышенных температурах некоторые сложные оксиды, такие как цераты и цирконаты щелочноземельных металлов, находясь в атмосфере, содержащей пары воды и/или водород, приобретают ионную проводимость, частично или полностью обусловленную переносом протонов [1, 2]. Изучение данного явления и поиск твердых электролитов с высокой протонной проводимостью имеют не только теоретический, но и практический интерес в связи с перспективами использования таких соединений в качестве твердого электролита для водородных топливных элементов, электролизеров и сенсоров.

В последнее время большой интерес проявляется к твердым растворам на основе BaZrO<sub>3</sub>, которые, в отличие от цератов, обладают лучшими механическими свойствами и большей химической стабильностью [3, 4]. При этом к наивысшей электропроводности приводит допирование цирконата бария иттрием [5].

Для большинства перовскитов (ABO<sub>3</sub>), к которым относится BZY, наиболее важной реакцией, приводящей к образованию протонных дефектов при умеренных температурах, является диссоциативная абсорбция воды из газовой фазы (1), которая требует наличия кислородных вакансий V<sup>••</sup><sub>0</sub>. Вакансии могут быть образованы при замещении катионов одной из подрешеток на катионы с более низкой степенью окисления. При растворении молекул воды ионы кислорода заполняют кислородные вакансии, а протоны локализуются на ионах кислорода, образуя гидроксильные группы в решетке. В нотации Крёгера-Винка эта реакция выглядит следующим образом:

$$H_2O + V_0^{\bullet\bullet} + O_0^X \leftrightarrow 2OH_0^{\bullet}.$$
(1)

где два гидроксильных иона находятся в кислородных узлах, т.е. образуется два положительно заряженных протонных дефекта ( $OH^{\bullet}_{O}$ ). При высокой активности кислорода в газовой фазе значительный вклад в перенос могут вносить электронные дырки ( $h^{\bullet}$ ), образующиеся в соответствии с реакцией

$$\frac{1}{2}O_2 + V^{\bullet \bullet}O \leftrightarrow O^XO + 2h^{\bullet}$$
. (2)

Таким образом, в общем случае в электропереносе могут принимать участие несколько носителей тока: ионы кислорода, протоны и электронные дырки.

Анализ данных по величинам электропроводности BZY10, имеющихся в литературе, указывает на их большие различия. Например, в [3] сообщается, что при 500 °C величина электропроводности BZY10 в атмосфере 97%(95%Аг+5%H<sub>2</sub>)+3%H<sub>2</sub>O составляет 7,5 · 10<sup>-6</sup> См·см<sup>-1</sup>, а в [4], в зависимости от температуры и состава атмосферы –  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  См·см<sup>-1</sup>. Причины таких огромных расхождений непонятны и могут быть связаны с различиями в свойствах приготовленных образцов (например, как было показано в [6], с сильным влиянием гранично-зеренных сопротивлений).

Цель настоящей работы – получение систематических сведений об электропроводности BZY10 в зависимости от температуры и активности кислорода в газовой фазе и выделение вклада объема и границ зерен в перенос. Также задачей работы являлось исследование изотопного эффекта проводимости BZY10 при насыщении образцов легкой ( $H_2O$ ), либо тяжелой ( $D_2O$ ) водой. Особенностью проведенных экспериментов являются относительно низкие температуры (300-600 °C), когда реакция (1) смещена вправо (при температурах ниже 400 °C содержание протонов или дейтронов в образцах близко к максимальному, а кислородных вакансий – к нулю.)

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы были приготовлены путем соосаждения гидроксидов циркония и иттрия водным раствором аммиака с последующим механическим смешением их с карбонатом бария, предварительным синтезом при 1200 °С, прессованием и окончательным синтезом при 1850 °С. Используемыми реактивами служили BaCO<sub>3</sub> (ос.ч. 7-4, для оптического стекловарения), ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ч.д.а.), YO<sub>1.5</sub> (для люминофоров, содержание основного вещества 99,989 %), раствор аммиака в изопропиловом спирте (ос.ч. 11-5).

В экспериментах исследовались характеристики двух образцов BZY10 в виде цилиндрических таблеток. Образец №1 имел диаметр 0,90 см и толщину 0,16 см, его плотность составляла 91% от теоретической. Диаметр образца №2 – 0,47 см, толщина 0,065 см, плотность 74 %. Образцы с открытой пористостью сознательно использовались для того, чтобы облегчить растворение в них воды по всему объему. Для измерения электропроводности на противоположные стороны образцов методом окрашивания наносились электроды из мелкодисперсного серебра из расчета 20-30 мг/см<sup>2</sup>. Электроды припекались при температуре 750 °С в течение одного часа.

Измерительная установка состояла из ячейки, помещенной в электронагревательную печь, электрохимических твердоэлектролитных кислородных насоса и сенсора, механического насоса для циркуляции газа в системе, осушительной колонки с цеолитами, барботера, наполненного легкой или тяжелой водой, универсального вольтметра для измерения ЭДС кислородного сенсора и импедансметра IM6 (Zahner Elektrik).

Исследования электропроводности BZY10 проводились в температурном диапазоне 300-600 °C в атмосфере воздуха, насыщенного при 25 °C легкой или тяжелой водой (pH<sub>2</sub>O =  $3,12\cdot10^{-2}$  и pD<sub>2</sub>O =  $= 2,71\cdot10^{-2}$  атм). При переходах от изучения свойств образцов в среде H<sub>2</sub>O к D<sub>2</sub>O и обратно рабочий газ осушали при помощи колонки с цеолитами (pH<sub>2</sub>O ~  $4\cdot10^{-4}$  атм).

Спектры импеданса регистрировались в интервале частот 0,1-10<sup>5</sup> Гц при амплитуде напряжения 10-50 мВ. Их анализ проводили при помощи программного пакета «Эквивалентные цепи» [7].

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа показали, что синтезированные образцы BZY10 имеют однофазную структуру кубического перовскита с параметром решетки 4,2009(3)Å; теоретическая плот-ность – 6,170 г/см<sup>3</sup>. Эти данные несколько отличаются от результатов работы [3], где параметр ячейки кубического BZY10 составляет 4,2107(9) Å, а рассчитанная из этих данных теоретическая плотность составляет 6,125 г/см<sup>3</sup>. В работе [5] структура BZY10 рассматривается как тетрагональная с параметрами решетки a = 4,2151(1), c = 4,2047(2) Å. В таком случае теоретическая плотность составляет 6,121 г/см<sup>3</sup>. Результаты исследований методом импедансной спектроскопии показали, что в большинстве случаев спектры импеданса позволяют провести разделение вкладов проводимости объема и границ зерен керамических образцов BZY10 (рис. 1).

Было обнаружено, что менее пористый образец (№1) обладает более высокой суммарной электропроводностью в атмосфере воздуха, увлажненного как легкой, так и тяжелой водой (рис. 2). Электропроводность образцов, насыщенных тяжелой водой заметно ниже, чем легкой. Значения эффективной энергии активации суммарной проводимости для обоих образцов лежат в интервале 99(1)-103(3) кДж/моль.



Рис. 1. Спектры импеданса образца №1 при температуре 600 °С в атмосфере воздуха, увлажненного при комнатной температуре H<sub>2</sub>O или D<sub>2</sub>O



Рис.2. Температурные зависимости суммарной проводимости образцов BZY10 различной пористости (N<sup>0</sup>1 – 9 %, N<sup>0</sup>2 – 26 %) в воздушной атмосфере, увлажненной при комнатной температуре H<sub>2</sub>O или D<sub>2</sub>O

Из результатов определения объемной и межзеренной составляющих проводимости следует, что объемная проводимость зерен керамики превышает межзеренную на 1-3 порядка (рис. 3). Значения энергии активации проводимости объема зерен составляют 48(2)-58(1), а границ зерен – 100(2)-108(2) кДж/моль.

Значения электропроводности плотных (не ниже 99,7 %) и пористых образцов при 600 °C, определенные четырехзондовым методом на постоянном токе в работе [6], близки к определенным нами значениям объемной и межзеренной проводимости образцов соответственно.



Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности объема и границ зерен BZY10 в воздушной атмосфере, увлажненной при комнатной температуре H<sub>2</sub>O или D<sub>2</sub>O

Результаты экспериментов, выполненных в воздушной атмосфере, однозначно демонстрируют наличие изотопного эффекта проводимости: значения объемной, межзеренной и суммарной проводимости образцов в атмосфере, увлажненной H<sub>2</sub>O, заметно превышают соответствующие значения проводимости в атмосфере, содержащей D<sub>2</sub>O (см. рис. 2, 3).

Эксперименты по исследованию зависимости электропроводности образцов от парциального давления кислорода в газовой фазе проводились в температурном интервале 350-600 °C, в диапазоне 0.21>Po<sub>2</sub>>10<sup>-20</sup> атм в атмосфере, насыщенной H<sub>2</sub>O или D<sub>2</sub>O. Из результатов исследований можно видеть, что в газовых средах, содержащих несвязанный кислород (10<sup>-5</sup><Ро<sub>2</sub><1 атм), с уменьшением парциального давления кислорода электропроводность образцов уменьшается, а в области низких парциальных давлений кислорода (Ро2<10<sup>-10</sup> атм) она не зависит от Ро2 (рис. 4). Такое поведение указывает на присутствие дырочной проводимости в окислительных атмосферах и на преимущественно ионный транспорт в восстановительных условиях. Как и в воздушной атмосфере, во всех условиях было зафиксировано проявление изотопного эффекта проводимости: электропроводность в атмосфере D<sub>2</sub>O была ниже, чем в среде H<sub>2</sub>O.



Рис. 4. Зависимости суммарной электропроводности образца №1 ВZY10 от  $Po_2$  в атмосфере, содержащей  $H_2O$  или  $D_2O$ 

Температурные зависимости объемной и межзеренной компонент ионной (проводимость, соответствующая области низкой активности кислорода ( $Po_2 < 10^{-10}$  атм)) составляющей проводимости BZY10 в атмосфере, увлажненной  $H_2O$  или  $D_2O$ , показывают, что объемная проводимость превышает межзеренную, а значения электропроводности в атмосфере, содержащей  $D_2O$ , ниже соответствующих значений проводимости в атмосфере, содержащей  $H_2O$  (рис. 5).

Полученные из температурных зависимостей значения энергий активации (E<sub>a</sub>) и предэкспоненциального множителя (A) в уравнении Аррениуса





Рис. 5. Температурные зависимости ионной составляющей ( $Po_2 < 10^{-10}$  атм) объемной и межзеренной проводимости BZY10 в атмосфере, увлажненной  $H_2O$  или  $D_2O$ 

свидетельствуют о существенных различиях электропереноса в объеме и на границах зерен керамики и для ионной проводимости образцов (табл. 1). Почти во всех случаях энергия активации межзеренной проводимости примерно в два раза превышает соответствующую величину для объемной проводимости, а значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса (3) для границ зерен примерно на два порядка превышает соответствующее значение для объема зерен. Можно заключить, что в исследованном температурном интервале электропроводность изучаемой керамики BZY10 определяется свойствами межзеренных границ и вклад объемной составляющей в суммарную проводимость образцов пренебрежимо мал. Такой вывод хорошо согласуется с имеющимися литературными данными и для окислительных, и для восстановительных атмосфер [4, 6, 8-12]. Формирова-

*Таблица 1.* Значения энергий активации (Еа) и предэкспоненциального множителя (А) в уравнении Аррениуса (З) для ионной проводимости BZY10

	Энергия активации (Еа)	Образ	ец №1	Образец №2		
Характеристика	и предэкспоненциаль- ный множитель (А)	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	
Объемная	Еа, кДж/моль	47±1	55±2	50±1	55±1	
проводимость	А, См·см <sup>-1</sup> ·К	$(2,3\pm0,1)\cdot10^3$	$(5,1\pm0,3)\cdot10^3$	$(2,0\pm0,1)\cdot10^3$	$(2,8\pm0,1)\cdot10^3$	
Межзеренная	Еа, кДж/моль	112±2	112±1	112±1	111±1	
проводимость	А, См·см <sup>-1</sup> ·К	$(12,0\pm0,6)\cdot10^{5}$	$(5,5\pm0,1)\cdot10^5$	$(8,8\pm0,1)\cdot10^5$	$(3,2\pm0,1)\cdot10^5$	
	Еа, кДж/моль	111±2	112±1	110±1	110±1	
Суммарная проводимость	А, См·см <sup>-1</sup> ·К	$(9,6\pm0,3)\cdot10^5$	$(4,8\pm0,1)\cdot10^5$	$(6,8\pm0,1)\cdot10^5$	$(2,7\pm0,1)\cdot10^5$	

ние границ зерен зависит от технологии синтеза и это объясняет наблюдающиеся у разных авторов сильные расхождения в значениях проводимостей материалов на основе цирконата бария. Энергии активации, полученные для транспорта протонов в объеме зерен, хорошо согласуются с литературными данными [4, 13]. Предэкспоненциальный множитель для электропроводности, по нашим сведениям, приводится лишь в работе [13]. Для протонной проводимости объема зерен он на порядок выше, чем значение, полученное нами, а для транспорта ионов по границам зерен он имеет близкую величину к определенной в настоящем исследовании.

Авторы благодарят В.П. Горелова и В.Б. Балакиреву за предоставление образцов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант №07-03-00856-а) и Президиума УрО РАН (интеграционный проект СО РАН - УрО РАН «Протонпроводящие оксиды и наноматериалы на их основе»).

щей импеданса, кОм см

-Z" – удельная величина мнимой составляющей импеданса, кОм-см

- σ электропроводность, См/см
- $\sigma_{tot}$  суммарная электропроводность, См/см
- Т температура, К

V<sup>••</sup>O – кислородная вакансия

h• - электронная дырка

О<sup>X</sup><sub>О</sub> – кислород в собственном узле

 $OH_{O}^{\bullet}$  – протонный дефект

BZY10 - BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>

 $pH_2O$  – парциальное давление паров легкой воды (H\_2O), атм

 $pD_2O$  – парциальное давление паров тяжелой воды (D\_2O), атм

- Ро<sub>2</sub> парциальное давление кислорода, атм
- А предэкспоненциальный множитель, См см К
- Е<sub>а</sub> энергия активации, кДж/моль

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sata N., Matsuta H., Akiyama Y., Chiba Y., Shin S., Ishigame M. Fabrication of proton conducting thin films of SrZrO<sub>3</sub> and SrCeO<sub>3</sub> and their fundamental characterization // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 437-441.
- Шарова Н.В., Горелов В.П. Электропроводность и ионный перенос в протонных твердых электролитах ВаСе<sub>0.85</sub>R<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> (R=редкоземельный элемент) // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 5. С. 513-519.
- Savaniu C.D., Canalea-Vazquez J., Irvine J.T.S. Investigation of proton conducting BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>:BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> core-shell structures // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 598-604.
- Bohn H.G., Schober T. Electrical conductivity of the high-temperature proton conductor BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83, No. 4. P. 768-772.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импедансной спектроскопии изучено поведение электропроводности  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  (BZY10) в температурном интервале 300-600 °C в атмосфере, увлажненной  $H_2O$  и  $D_2O$ , в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе. Из результатов следует, что электропроводность данной керамики определяется свойствами межзеренных границ. Проведено разделение проводимости BZY10 на составляющие: объемную и межзеренную. Изотопный эффект проявляется в меньшей величине проводимости и большей ее энергии активации в случае  $D_2O$  по сравнению с  $H_2O$  как для объемной, так и для межзеренной составляющих.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- Z' удельная величина реальной составляю
- 5. Кгецег К.D., Adams St., Münch W., Fuchs A., Klock U., Maier J. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications // Solid State Ionics. 2001. V. 145. Р. 295-306. Горелов В.П., Балакирева В.Б. Синтез и свойства высокоплотного протонного твердого электролита  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$  // Электрохимия. 2009. 45, №4. С. 507-513.
- Горелов В.П., Балакирева В.Б. Синтез и свойства высокоплотного протонного твердого электролита BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub> // Электрохимия. 2009. 45, №4. С. 507-513.
- Boukamp B. A nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems // Solid State Ionics. 1986. V. 20. P. 31-44.
- Wang W., Virkar A.V. Ionic and electron–hole conduction in BaZr<sub>0.93</sub>Y<sub>0.07</sub>O<sub>3-δ</sub> by 4-probe dc measurements // J. Power Sources. 2005. V. 142. P. 1-9.
- Iguchi F., Yamada T., Sata N., Tsurui T., Yugami H. The influence of grain structures on the electrical conductivity of a BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> proton conductor // Solid State Ionics. 2006. V.177. P. 2381-2384.
- Duval S.B.C., Holtappels P., Vogt U.F., Pomjakushina E., Conder K., Stimming U., Graule T. Electrical conductivity of the proton conductor BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> obtained by high temperature annealing // Solid State Ionics. 2007. V. 178. P. 1437-1441.
- 11. Laidoudi M., Talib I.A., Omar R. Investigation of the bulk conductivity of  $BaZr_{0.95}M_{0.05}O_{3-\alpha}$  (M = Al, Er, Ho, Tm, Yb and Y) under wet N<sub>2</sub> // J. Physics D: Applied Physics. 2002. V. 35. P. 397–401.
- Iwahara H., Yajima T., Ozaki K., Suzuki H. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates // Solid State Ionics. 1993. V. 61. P. 65-69.
- Yamazaki Y., Hernandez-Sanchez R., Halle S.M. High total proton conductivity in large-grained yttriumdoped barium zirconate // Chem. Mater. 2009. V. 21. No 13. P. 2755-2762.

### *А.В.* Бервено<sup>1,2</sup>, В.П. Бервено<sup>1</sup>, С.Ю. Лырщиков<sup>1</sup>

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Кемеровский филиал, Россия (1) Кемеровский государственный университет, Россия (2)

### УГЛЕРОДНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ СМЕСЕЙ ГАЗОВ

#### АННОТАЦИЯ

Энергетика, основанная на использовании углеводородного сырья, наносит колоссальный вред окружающей среде. В связи с этим актуальным становится поиск альтернативных источников энергии. Одним из путей решения проблемы является использование водорода в топливных элементах. Это исключает выбросы углекислого газа и повышает коэффициент полезного действия энергоустановок. Водород из синтез-газа – из смеси с окисью углерода — может быть эффективно выделен с помощью установок короткоцикловой безнагревной адсорбции на углеродных молекулярно-ситовых сорбентах.

Углеродные молекулярные сита (УМС) используются для выделения газов ( $O_2$ ,  $N_2$  из воздуха; водорода, СО из синтез-газа). Для устойчивого получения УМС с требуемыми свойствами необходимо знание закономерностей формирования их текстуры, а также связи её характеристик с сорбционными, кинетическими свойствами. Окислительная активация исходных углеродных материалов с получением УМС происходит за счёт выгорания средней молекулы аренов в ассоциатах из трёх молекул - элементарных нанотекстурных фрагментах (ЭНТФ) матрицы исходных углеродных материалов.

Для получения УМС необходимо знание особенностей формирования их текстуры. Цель работы - выявление зависимости сорбционных свойств синтезированных ультрамикропористых углеродных материалов от температуры получения пористого углеродного материала и времени активации антрацита.

Изучались углеродные ультрамикропористые материалы из антрацита с разной степенью обгара, активированные термическим методом на воздухе. Структуру и элементный состав полученных молекулярно-ситовых углеродных сорбентов исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа и энергодисперсионного анализатора. Для изучения пористости использовали сорбцию в УМС бензола, воды, метанола. По данным ИКспектроскопии при окислении наблюдается удаление алифатических и образование кислородсодержащих в основном ОН-групп. Сорбционная ёмкость полученных образцов увеличивается до обгара около 36 %, далее уменьшается – идёт усадка матрицы сорбента и схлопывание образовавшихся пор.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых эффективных методов выделения, очистки и транспортировки безуглеродного топлива - водорода жёстко диктуется парниковыми проблемами планеты.

Для экологически чистых методов извлечения водорода из водородсодержащих газовых смесей (синтез-газ, попутные газы нефтехимии и др.) необходимо использование безопасных технологий с низким энергопотреблением. Быстрое развитие промышленности и транспортного сектора привело к интенсивному возрастанию энергопотребления. Сегодня большинство энергетических систем основано на потреблении нефти, природного газа и угля, которые не являются возобновляемыми источниками энергии, к тому же их использование ведет к большому выбросу  $CO_2$  в атмосферу. Одним из таких возобновляемых источников является водород, он производится в больших количествах (около 50 млн т в год) в процессах нефтехимии, нефтепереработки и др. [1].

Выделение и очистка водорода из многокомпонентных смесей может быть осуществлена стандартными технологиями, применяемыми в промышленности. К ним можно отнести криогенную, абсорбционную, адсорбционную и мембранную технологии.

Несмотря на большое количество адсорбентов для разделения газов весь массив коммерчески доступных адсорбентов можно разделить на три основных класса: 1 — мезопористые и микропористые активные угли с нейтральным зарядом поверхности, 2 — мезопористые и микропористые силикагели со слабым зарядом поверхности, 3 — микропористые цеолиты с сильным зарядом поверхности. Адсорбция газовых компонентов смеси на таких адсорбентах определяется несколькими факторами, наиболее важными из которых являются летучесть. полярность, молекулярная масса адсорбируемых молекул. Сильнолетучие компоненты с низкой полярностью, такие как водород и гелий, практически не адсорбируются по сравнению с другими молекулами, так как у них не возникает электростатических взаимодействий с поверхностью адсорбента. За счёт этого возможно их эффективное выделение из смесей газов [1].

Углеродные молекулярные сита – это достаточно новый класс материалов, обладающих во многом уникальными характеристиками. Известно, что УМС получают из каменноугольного сырья (антрацит, тощий и жирный угли, бурый уголь, каменноугольный пек), углеродного волокна, углей растительного происхождения (из скорлупы кокосовых орехов, персиковых и вишнёвых косточек, древесины). УМС может быть получены из полимеров: фенолформальдегидной смолы, фуриловой и фенолоанилиноформальдегидной, креозоло- и ксиленоформальдегидной, фенолоформальдегидной. УМС образуются при термохимических превращениях этих полимеров [2]. Углеродные молекулярные сита (УМС) используются для разделения газов ( $O_2$ ,  $N_2$  из воздуха; водород, СО — из синтез-газа), а также как носители катализаторов. Кроме того, УМС используются как адсорбент в установках короткоцикловой безнагревной адсорбции. Угольные и элементоугольные волокна могут быть использованы как сорбционно-активные материалы для поглощения газообразных и жидких веществ на основании фильтрующих и сорбционных свойств. Они могут поглощать из воздуха такие агрессивные газы как  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CS_2$  и др., что особенно актуально в связи с проблемой загрязнения окружающей среды.

Для устойчивого получения УМС с требуемыми свойствами необходимо знание особенностей формирования их текстуры, а также связи её характеристик с сорбционными, кинетическими свойствами.

Эффективность разделения газов в углеродных молекулярных ситах определяется шириной щелевых пор, размером молекул аренов, боковые поверхности которых являются стенками пор в элементарных нанотекстурных фрагментах (ЭНТФ) ассоциатах молекул аренов. Кроме того, большое влияние оказывают электронно-обменные свойства УМС, так как доказано, что адсорбция может усиливаться за счет электростатических сил, возникающих между адсорбентом и адсорбирующимися молекулами [3]. Окислительная активация исходных углеродных материалов с получением углеродных молекулярных сит происходит за счёт выгорания средней молекулы аренов в ассоциатах из трёх молекул (для каменноугольного пека и жирного угля) и выгорания средней молекулы в ассоциатах из семи молекул (для антрацита) - элементарных наноструктурных фрагментов матрицы исходных углеродных материалов

#### 2. ТЕКСТ ДОКЛАДА 2.1. Объект исследования

В КФ ИХТТМ, СО РАН проводили анализ образцов углеродно-волокнистых молекулярных сит, полученных активацией в парах воды, восстановленных в  $H_2$  при 300 °С, и модели данных УМС для квантово-химического анализа. Углеродное волокно получали из расплава волокнообразующего каменноугольного пека с температурой размягчения 230 °С. Пековое волокно формовали через фильеру с отверстием диаметром 0,3 мм в электростатическом поле. Полученное волокно с диаметром около 15 микрон принимали на сетку. Затем его стабилизировали в воздухе при нагревании до 300 °С. Карбонизовали и активировали волокно в парах воды при нагревании до 500, 600, 700, 800 °С.

При низкотемпературном окислении на краях графенов образуются гидроксилы, при восстановлении в H<sub>2</sub> они замещаются на водород (рис. 1).

По данным электронной микроскопии высокого разрешения дифракции рентгеновских лучей установлено, что углеродные сорбенты состоят из нано-

текстурных фрагментов, включающих несколько ароматических молекул. Средний размер ароматических молекул, входящих в УМС, активированных до 500 °C, - около 0.7 нм – близок размеру молекулы коронена [4].



Рис. 1. ИК спектры диффузного отражения окисленного УМС500 после сушки (верхний), после взаимодействия с H<sub>2</sub> при 300°С (средний), разностный (нижний)

Известно, что при активации в углеродной матрице при обгаре до 20-30 % образуются поры размером около 0,3 – 0,4 нм за счет выгорания одного графена между другими.

По данным исследований пек, пековое и углеродное волокно, как и УМС, полученные при 500 °С, имеют подобный коронену элементный состав (табл. 1).

Углеродные материалы с температурой термообработки (ТТО) 500-800 °С состоят в основном из трехслойных ассоциатов аренов высотой около 0,9-1,1 нм ( $L_c$ ) с размером ( $L_a$ ) – от 0,5 до 3 нм.

Таблица 1. Элементный состав пека, пекового волокна и коронена

Элементный состав, %					
Образец С Н					
Пек 85	94,64	5,36			
Пековое волокно	94,74	5,25			
Коронен	95,97	4,03			

По результатам элементного анализа (табл. 1) и вышеназванных данных о размерах молекул в нанофрагментах коронен ( $L_a 6,8 A, D_{002} 3,4 A, C-96 \%$ , H-4 %) возможно принять в качестве модели углеродного молекулярно-ситового волокна, полученного при 500 °C для дальнейших расчётов. Коронен является моделью стенок пор восстановленного УМС, полученного при 500 °C ( $C_{24}H_{12}$ ), арены с 19, 37, 61 ароматическими циклами – моделями стенок пор УМС, полученных при 600, 650, 700 °C ( $C_{54}H_{18}$ ,  $C_{96}H_{24}, C_{150}H_{30}$ ).

#### 2.2. Методика работы

Сорбционные свойства УМС анализировали по данным газовой хроматографии водорода H<sub>2</sub>, монооксида углерода СО, гелия Не. Оценивали значения удельных удерживаемых объёмов газов и коэффициентов селективности (Кр) разделения H<sub>2</sub> и СО. Кр оценивали из отношения удельных удерживаемых объёмов СО/H<sub>2</sub>. Анализировали образцы углеродноволокнистых молекулярных сит, полученных активацией в парах воды, при 500, 600, 700, 800 °C. Активированное углеродное волокно набивали в колонки длинной 0,5 м, диаметром 3 мм. В качестве газа-носителя использовали аргон. Расход газаносителя — 10 мл/мин. Температура анализа — 350 °C, перед изучением селективности разделения СО/H<sub>2</sub> волокно восстанавливали H<sub>2</sub> при 300 °C.

Анализ изменения межплоскостных расстояний, определяющих размеры пор, а также изменения потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул - стенок пор УМС проводили с помощью квантово-химического моделирования в полуэмпирической программе РМ-3 в пакете МОРАС, а также с помощью программы Hyperchem.

#### 2.3. Результаты работы

Данные об удельных удерживаемых объёмах  $(V_2)$  H<sub>2</sub>, CO, и об абсолютном удерживаемом объёме гелия в УМС представлены на рис. 3. V<sub>2</sub> H<sub>2</sub> в УМС, полученных при 500 и 600<sup>0</sup>C (УМС500, УМС600), постоянны, в УМС700 несколько меньше, и больше чем в два раза – в УМС800.



Рис. 2. Схема структурного фрагмента УМС с полостью: *1*- внешние графеновые слои; 2 - внутренний слой – сорбированная молекула; 3 - пространство между слоями – адсорбционный объем.

 $V_2$  СО в УМС, полученном при 600 °С несколько больше, чем в УМС500, в УМС700 меньше, чем в предыдущих УМС, а в УМС800, в 15 раз больше, чем в УМС700.

Коэффициент селективности изменяется подобно удерживаемым объёмам  $H_2$  и CO: от 10 в УМС500, до 14 в УМС600, до 7 в УМС700 и до 33 в УМС800 (рис.3).

В окисленных УМС удельные удерживаемые объемы H<sub>2</sub> и CO меньше, чем в восстановленных, а коэффициент селективности выше (рис.4).

При этом расстояние между стенками пор уменьшается - от 0,6 до 0,3 нм. Увеличение объёма пор в элементарных текстурных фрагментах УМС от УМС500 к УМС800 происходит монотонно и не коррелирует с быстрым ростом удельных удерживаемых объёмов от УМС700 к УМС800.

При этом расчётное межплоскостное расстояние окисленных УМС уменьшается быстрее, чем в восстановленных и до более малых размеров, что объясняет большую эффективность разделения газов окисленных УМС в сравнении с восстановленными (рис. 3, 4).

С возрастанием температуры активации и размера аренов в нанофрагментах расчётные значения межплоскостных расстояний в модели трёхслойных ассоциатов – нанофрагментов матрицы УМС изменяются, но без характерного минимума для УМС650-700 (рис. 5).



Рис. 3. Удельные удерживаемые объёмы H<sub>2</sub>, CO, удерживаемый объем гелия в УМС и коэффициент селективности разделения H<sub>2</sub>, CO в активированном при 500, 600, 700 и 800<sup>0</sup>C, с восстановленной поверхностью



Рис. 4. Удельные удерживаемые объемы (V<sub>2</sub>) H<sub>2</sub>, CO, удерживаемый объем He в УМС, активированном при 500, 600, 700 и 800 °C с окисленной поверхностью

Следовательно, скачкообразное увеличение селективности разделения газов в УМС с температу-

рой термообработки от 700 до 800 °C может быть обусловлено не только уменьшением размеров пор от 0,7 нм в исходном УМС500, но и до 0,3 нм в УМС800 [5].



Рис. 5. Зависимость размеров входных окон (межплоскостных расстояний) окисленных и восстановленных УМС от размеров нанофрагментов

Вероятной причиной резкого увеличения селективности разделения H<sub>2</sub>/CO в УМС с температурой термообработки от 700 до 800 °C может быть изменение электронообменной способности молекул – стенок пор в нанофрагментах УМС, чему и будет посвящена дальнейшая работа.

Благодаря высокой селективности активированного углеродного волокна с молекулярно-ситовыми свойствами, можно рассматривать данные УМС в качестве перспективного адсорбента для выделения водорода из технологических смесей газов в установках короткоцикловой безнагревной адсорбции. Такие установки используют в технологических циклах на производстве азотных удобрений, аммиака, нефтяной промышленности.

В результате можно будет удовлетворить потребность отечественного рынка в российских углеродных молекулярных ситах. На сегодняшний день в России их производство отсутствует, а импортные аналоги достаточно дорогие.

Сегодня на первый план выходит развитие альтернативных - экологичных источников энергетики, к которым относится и водород.

#### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изменение коэффициента селективности восстановленных УМС соответствует изменению удерживаемых объёмов H<sub>2</sub> и CO. В окисленных УМС коэффициент селективности изменяется подобно изменению Кр в восстановленных УМС, резкое изменение константы разделения газов в окисленных УМС700 от 11 до 50 в УМС800. 2. Увеличение температуры получения УМС сопровождается монотонным ростом ширины и уменьшением высоты элементарных текстурных фрагментов, составляющих их матрицу.

3. С возрастанием температуры активации и размера аренов в нанофрагментах расчётные значения межплоскостных расстояний в модели трёхслойных ассоциатов – нанофрагментов матрицы УМС, изменяются подобно Кр и V<sub>2</sub>, но без минимума для УМС700, который наблюдается при разделении газов.

4. Таким образом, были определены основные условия получения углеродных молекулярных сит из каменноугольного сырья, пригодного для эффективного выделения водорода из смесей газов – попутных газов производства аммиака, выбросов на производстве. Кроме того, была разработана методика получения УМС из углеродного волокна и ископаемого угля.

5. Было замечено, что для изменения характерных размеров пор УМС и увеличения сорбционной емкости  $H_2$  можно успешно применять модифицирование CuCl<sub>2</sub> и OH-группами. Доказано, что одним из самых перспективных методов выделения водорода из синтез- и биогаза является короткоцикловая безнагревная адсорбция с применением УМС в качестве адсорбента. Доведение методик получения УМС до уровня промышленной технологии позволит ликвидировать дефицит УМС в России и исключит зависимость отечественного производства от их импорта.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

КФ ИХТТМ СО РАН — сокращенное наименование Кемеровского филиала института химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН УМС — углеродные молекулярные сита ЭНТФ — элементарные нанотекстурные фрагменты

- Кр коэффициент разделения
- V<sub>2</sub>— удельные удерживаемые объемы
- ТТО температура термообработки
- L<sub>c</sub> высота аренов
- L<sub>a</sub> размер молекулы аренов

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Амосова О.Л., Малых О.В., Тепляков В.В. Мембранно-адсорбционные методы выделения водорода из многокомпонентных газовых смесей биотехнологии и нефтехимии // Критические технологии. Мембраны. 2008, №2 (38). С. 26-39
- Углеродные молекулярные сита из торфа / Н.Д. Дрожалина, Минск: Наука и техника, 1987. 153 с.
- 3. Stoeckli F., Daguerre E., Gulliot A. // Carbon 1999. 37. [12]. P.2075
- Бервено А.В., Бервено В.П. Получение и исследование свойств углеродных молекулярных сит из каменных углей // Пятнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных. Кемерово. 26 марта - 2 апреля. 2009.
- 5. Бервено А.В., Бервено В.П. Взаимосвязь наноструктуры и свойств углеродных молекулярных сит // Ползуновский вестник. 2008. №3. С.84-87.

С.М. Береснев, А.А. Куртеева, Д.А. Осинкин, Б.Л. Кузин, Д.И. Бронин, Н.М. Богданович

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН Екатеринбург, Россия

# ЕДИНИЧНЫЕ ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЯЧЕЙКИ С НЕСУЩИМ NI-КЕРМЕТНЫМ АНОДОМ

### АННОТАЦИЯ

Рассмотрены условия изготовления единичных твердооксидных топливных ячеек с пленочным SSZ электролитом на несущем Ni-YSZ аноде и их электрохимические характеристики в различных условиях. Реализованы единичные топливные элементы, развивающие при 0,7 В удельную мощность 0,23-1,17 Вт/см<sup>2</sup> в температурном интервале 650-850 °C. Поскольку в электрохимических ячейках с тонкослойным электролитом изучение электродных характеристик несущего электрода затруднено из-за невозможности организации электрода сравнения, для оценки электрохимических свойств несущего анода применен подход, основанный на сравнительном исследовании импедансным методом характеристик топливной ячейки с тонкослойным электролитом и симметричной ячейки с несущим электролитом, в которой используются такие же электроды, что и для катода топливного элемента. Получена информация об электрохимическом поведении несущего электрода.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений повышения мощностных характеристик твердооксидных топливных элементов является снижение омических потерь в электролите, формируя его в виде тонкого слоя на несущем электроде. В работе рассмотрены условия изготовления единичных твердооксидных топливных ячеек с пленочным SSZ электролитом на несущем Ni-YSZ аноде и их электрохимические характеристики в различных условиях. Изучение закономерностей электрохимического поведения несущего электрода затруднено из-за невозможности организации электрода сравнения в единичных топливных ячейках с тонкопленочным электролитом. Данная проблема частично освещена в [1, 2]. При условии, что релаксационные процессы на вспомогательном электроде (противоэлектроде) известны, определенную информацию об электрохимическом поведении несущего электрода можно получить, используя метод импедансной спектроскопии [3]. В настоящем сообщении такой подход применен для оценки электрохимических свойств несущего Ni-YSZ анода.

#### 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 2.1. Изготовление несущих анодных подложек

Для изготовления несущих анодных подложек (АП) состава 49 мас.%Ni + 51 мас.%Zr<sub>0,85</sub>Y<sub>0,15</sub>O<sub>1,93</sub> (YSZ) использовали электродную массу из 55 мас.%NiO + 45 мас.%YSZ, полученную в ИХТТ УрО РАН (г. Екатеринбург) совместным сжиганием полимерно-солевых композиций. Удельная поверхность полученного порошка, определенная методом

БЭТ на приборе СОРБИ 4.1, составила 8,3 м<sup>2</sup>/г. Образцы АП приготавливали методом полусухого прессования. Давление прессования составляло 90 МПа. АП спекали при температуре 1400 °C с двух-часовой изотермической выдержкой.

# 2.2. Изготовление единичных топливных элементов на несущей анодной подложке

На спеченные АП методом окрашивания наносили два слоя твердого электролита  $Zr_{0,835}Sc_{0,165}O_{1,94}$ (SSZ) суспензией, содержащей SSZ с удельной поверхностью 7,7 м<sup>2</sup>/г (SSZ электролит изготовлен на Чепецком механическом заводе, г. Глазов) общим количеством 15 мг/см<sup>2</sup>. Первый слой электролита спекали при 1380 °С и 2-часовой изотермической выдержке. Второй слой – при 1350 °С и 5-часовой выдержке. После спекания толщина пленки электролита составила около 30 мкм, что видно на микрофотографии слома одного из единичных элементов (рис. 1), полученной на электронном микроскопе.



Рис. 1. Электронная микрофотография слома единичного элемента с пленочным SSZ электролитом на несущей анодной подложке состава 49 мас.%Ni + 51 мас.%YSZ и с катодом из Pt-YSZ

На электролитный слой наносили катод состава Pt-YSZ площадью 0,385 см<sup>2</sup>, который спекали в воздушной среде при 1100 °C и 1-часовой изотермической выдержке. Одновременно к аноду и катоду припекали токоподводы из платиновой проволоки диаметром 1 мм. В пористый катод вводили электрокатализатор – оксид празеодима. Активация анода проводилась введением в поры АП оксида церия. Для разделения анодного и катодного пространств использовали колечко из YSZ электролита, которое приклеивали к пленке SSZ электролита при помощи стеклогерметика. Полученный единичный элемент площадью около 1,2 см<sup>2</sup> и толщиной 1,7 и 0,95 мм для нешлифованных и шлифованных подложек соответственно поджимали к торцу YSZ трубки измерительной ячейки, на которой в непосредственной близости от торца был организован кислородный датчик. Затем ячейку нагревали на воздухе до 900 °C и заменяли воздух на смесь H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+Ar.

#### 2.3. Электрохимические измерения

Вольт-амперные характеристики единичных топливных ячеек регистрировались при помощи вольтметра В7-39 и комбинированного прибора Щ-68003. Поляризационные зависимости анода измерялись методом отключения тока при помощи измерительного комплекса на основе вольтметра В7-39 и осциллографа С9-8. Импедансные измерения проводили с помощью электрохимического комплекса PARSTAT 2273.

#### 2.4. Микроструктурные исследования

Удельную поверхность порошков измеряли на приборе СОРБИ 4.1 путем сравнения объемов газаадсорбата, адсорбируемого исследуемым и стандартным образцами. В качестве газа-адсорбата использовался азот, а в качестве газа-носителя – гелий. Измерение адсорбированных объемов газаадсорбата проводили методом термодесорбции. Расчет удельной поверхности осуществляли по методу Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ) [4].

Плотность АП (р) определяли исходя из массы и геометрических размеров. Массу образцов измеряли с погрешностью 0,0001 г, а геометрические размеры – при помощи микрометра с погрешностью 0,001 мм.

Относительную плотность рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{отн}} = \rho / \rho_{\text{кр}} \cdot 100\% , \qquad (1)$$

где  $\rho$  – плотность данного образца, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\kappa p}$  – кристаллографическая плотность, рассчитанная из данных РФА.

Общую пористость образцов вычисляли по выражению

$$\Pi = 100 - \rho_{\text{OTH}}, \%.$$
 (2)

Микрофотографии изломов АП получены на сканирующем электронном микроскопе ISM–5900 LV. Микроструктура пленочного электролита аттестована компьютерным способом путем анализа изображений, полученных при помощи электронного микроскопа, с использованием программного пакета SIMAGIS (SIAMS, Россия и Smart Imaging Technologies, США).

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

# 3.1. Исследование микроструктуры анодной подложки и пленки электролита

При определении относительной плотности и общей пористости АП в окисленном (55 мас.% NiO+ 45 мас.% YSZ) и в восстановленном состояниях (49 мас.%Ni + 51 мас.%YSZ) использовали теоретическую плотность этих композиций, рассчитанную исходя из плотности входящих в них компонентов: NiO – 7,45, Ni – 8,90 и YSZ – 5,95 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, теоретическая плотность окисленной АП составила 6,776, а восстановленной – 7,396 г/см<sup>3</sup>.

Результаты аттестации пористости АП в «сыром» состоянии и после проведения термических операций получения собственно несущей подложки, тонкопленочного электролита и восстановления оксида никеля до металлического никеля отражены в табл. 1.

Видно, что общая пористость АП после прессования несколько выше, чем обычно удается получить для порошков, изготовленных по керамической технологии [5]. Этот факт, скорее всего, связан с агломерированностью частиц порошка 55 мас.%NiO + 45 мас. %YSZ, полученного по химической технологии. Проведение повторных обжигов АП при температуре на 20-50 °С ниже температуры обжига АП и длительной изотермической выдержке, приводит к дополнительному спеканию и потере 3 – 4 % пористости.

Данные электронной микроскопии свидетельствуют о мелкопористой структуре анодной подложки и хорошо сформированном контакте с пленочным электролитом. Электролитная пленка не имеет ни сквозных пор, ни микротрещин и характеризуется наличием незначительной закрытой пористости. Компьютерный анализ изображения пленки электролита (см. рис. 1) показал, что объемная доля закрытых пор составляет 6,4 % при погрешности ее определения 2,5 %. Анализ распределения площади пор по размерам (рис. 2) свидетельствует об их малых размерах. Средняя площадь сечения пор, рассчитанная из приведенного распределения, составляет 0,388 мкм<sup>2</sup>.

Таблица 1. Величины общей пористости анодных подложек после различных технологических операций

	Технологическая операция				
Характеристика микроструктуры	Прессование	Обжиг АП (1400 °С, 2 часа)	Припекание электролитной пленки (1380 °C, 2 часа + + 1350 °C, 5 часов)	Восстановление АП	
Общая пористость, %	58,0	25,0	21,6	36,2	



Рис. 2. Распределение площади сечения пор пленочного электролита SSZ по размерам

# 3.2. Исследование электрохимических характеристик

Во всем изученном интервале температур напряжение разомкнутой цепи исследованных единичных топливных ячеек практически совпадало с ЭДС кислородного датчика, расположенного в непосредственной близости от анода. Это указывает на то, что пленки электролита не имеют сквозной пористости и подтверждает объективность результатов электронной микроскопии (см. рис. 1) и компьютерного анализа изображения пленки электролита (см. рис. 2).

Вольт-амперные и мощностные характеристики одного из исследованных единичных топливных элементов приведены на рис. 3. В анодное пространство топливного элемента подавали газовую смесь 47 %  $H_2$  + 4,3%  $H_2O$  + 48,7 % Ar, а в катодное пространство – воздух. В температурном интервале 650-850 °C при напряжении на элементе 0,7 В удельная мощность изменялась от 0,23 до 1,17 Вт/см<sup>2</sup>, соответственно. При этом использование водорода доходило до 15 %. Из анализа омических и поляризационных потерь следует, что поляризационные потери заметно больше омических (рис. 4).



Рис. 3. Вольт-амперные и мощностные характеристики одного из исследованных единичных топливных элементов при различных температурах



Рис. 4. Зависимости U, U<sub>p,ц</sub> – IR, U<sub>p,ц</sub> – ( $\eta_a + \eta_\kappa$ ) единичной топливной ячейки от тока при температуре 850 °C (U<sub>p,ц</sub> – напряжение при разомкнутой цепи, IR – омические потери на элементе, ( $\eta_a + \eta_\kappa$ ) – суммарное перенапряжение на аноде и катоде)

Чтобы оценить вклад анода в поляризационные потери при 600-850 °C были измерены спектры импеданса топливного элемента при разомкнутой цепи. В анодное пространство, как и ранее, подавали газовую смесь состава 47 %  $H_2$  + 4,3 %  $H_2O$  + + 48,7 % Ar, а в катодное пространство – как воздух, так и чистый кислород. В том же температурном интервале как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере чистого кислорода, были получены спектры импеданса симметричной ячейки O<sub>2</sub>, Pt / SSZ / Pt, O<sub>2</sub> с несущим электролитом. На рис. 5 и 6 приведены типичные годографы единичной топливной ячейки и симметричной ячейки воздух, Pt / SSZ / Pt, воздух при температуре 800 °C, а также годографы отдельных релаксационных процессов, выявленных при анализе экспериментальных спектров импеданса.



Рис. 5. Типичный спектр электрохимического импеданса единичной топливной ячейки (1) при 800 °С (в анодное пространство подавали газовую смесь 47 %  $H_2$  + +4,3 %  $H_2O$  + 48,7% Ar, а в катодное пространство – воздух) и отдельные релаксационные процессы, выявленные при анализе экспериментального спектра (2)



Рис. 6. Типичный спектр электрохимического импеданса симметричной ячейки воздух, Pt / SSZ / Pt, воздух при 800 °C (1) и отдельные релаксационные процессы, выявленные при анализе экспериментального спектра (2)

Экспериментальные спектры импеданса исследуемых ячеек анализировались в программном пакете EQUIVCRT [6] по эквивалентной схеме  $R_s(R_hQ_h)(R_mQ_m)(R_lQ_l)$  в случае топливного элемента и по эквивалентной схеме  $R_s(R_hQ_h)(R_mQ_m)$  в случае симметричной ячейки  $O_2$ , Pt / SSZ / Pt,  $O_2$ , где  $R_s$  – последовательное сопротивление (омическое сопротивление ячейки);  $R_h$ ,  $R_m$  и  $R_l$  – сопротивление высоко-, средне- и низкочастотной стадий электродной реакции соответственно;  $Q_h$ ,  $Q_m$ ,  $Q_l$  – элементы с постоянным углом сдвига фаз высоко-, средне- и низкочастотной.

Температурные зависимости парциальных поляризационных сопротивлений, выделенных из спектров импеданса топливного элемента при подаче в катодное пространство топливного элемента как воздуха, так и чистого кислорода, приведены на рис. 7.



Рис. 7. Температурные зависимости парциальных поляризационных сопротивлений, полученных из анализа спектров импеданса (темные символы – на катод подается воздух, светлые – кислород)

Видно, что парциальные поляризационные сопротивления высокочастотного и низкочастотного релаксационных процессов не зависят от активности кислорода в катодном пространстве топливного элемента. В то же время поляризационное сопротивление среднечастотного релаксационного процесса заметно уменьшается при замене воздуха на кислород. Из результатов, приведенных на рис. 7, также следует, что основной вклад в поляризационные потери вносят парциальные поляризационные сопротивления среднечастотного и низкочастотного релаксационных процессов.

Принимая во внимание рост поляризационного сопротивления низкочастотного релаксационного процесса с температурой, его независимость от активности кислорода в катодном пространстве топливного элемента и достаточно малый размер пор в несущем аноде (см. рис. 2), можно заключить, что данное поляризационное сопротивление характеризует транспортные затруднения в подводе водорода и отводе воды в несущем аноде. Ранее нами было показано, что данная стадия вносит заметный вклад в поляризационные потери и на пористом никелькерметном электроде в контакте с несущим твердооксидным электролитом [7].

Из результатов, приведенных на рис. 7, можно предположить, что парциальное поляризационное сопротивление среднечастотного релаксационного

процесса характеризует поляризационные потери на катоде.

Действительно, сравнение температурной зависимости данного поляризационного сопротивления с температурными зависимостями парциальных поляризационных сопротивлений, выделенных из спектров импеданса симметричной ячейки O<sub>2</sub>, Pt / SSZ / Pt, O<sub>2</sub> (рис. 8), показывает, что их наклоны близки, а поляризационные сопротивления имеют сопоставимые значения.



Рис. 8. Температурные зависимости среднечастотного процесса электродной реакции на топливной ячейке (1) и парциальных поляризационных сопротивлений симметричной ячейки Pt / SSZ / Pt (2), (темные символы – на катод подается воздух, светлые – кислород)

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе разработанной лабораторной технологии получения газоплотной тонкой пленки твердооксидного электролита на несущем никель-керметном аноде реализованы единичные топливные элементы, развивающие при 0,7 В удельную мощность 0,23-1,17 Вт/см<sup>2</sup> в температурном интервале 650-850 °C.

С помощью метода импедансной спектроскопии удалось выделить вклады анода и катода в поляризационные потери на топливном элементе. Поляризация анода обусловлена, в основном, транспортными затруднениями в поставке водорода (отводе воды) к (от) трехфазной границе никель – электролит – газовая фаза.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.А. Панкратову за проведение электронной микроскопии и И.Ю. Ярославцеву за компьютерный анализ изображений пленки электролита.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Nagata M., Ytoh Y., Iwahara H. // Solid State Ionics. 1994. V. 67. P. 215-224.
- S.B. Alder // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149, No.5. P. E166-E172.
- Barfod R., Mogensen M., Rlemenso T., Hagen A., Liu Y.L., Hendriksen P.V. // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154, No. 4. P. B371-B378.
- 4. Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Ленинград: Химия, 1988. 175 с.
- Ротенберг Б.А. Керамические конденсаторные диэлектрики. СПб: Изд. ОАО НИИ «Гириконд», 2000. 246 с.
- 6. Boukamp B.A. // Solid State Ionics. 1986. V. 20. P. 31.
- 7. Осинкин Д.А., Кузин Б.Л., Богданович Н.М. // Электрохимия. 2009.Т. 45, №4. С. 514.

### Д.В. Блинов<sup>1</sup>, В.И. Борзенко<sup>2</sup>, Д.О. Дуников<sup>2</sup>, В.Д. Жемерикин<sup>2</sup>

Московский энергетический институт (технический университет), Москва, Россия (1) Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия (2)

# ИНТЕГРИРОВАННАЯ СИСТЕМА ОЧИСТКИ И ТВЕРДОФАЗНОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА ДЛЯ ПИТАНИЯ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА МОЩНОСТЬЮ 5 кВт

#### АННОТАЦИЯ

Предложена концепция работы топливного элемента совместно с системой твердофазного хранения и очистки водорода. Проведен анализ разработанных металлогидридных реакторов очистки и хранения. Разработана подсистема хранения водорода на 100 кг водородпоглащающего сплава для обеспечения питания топливного элемента в течение 3 ч. Представлены экспериментальные данные по работе ТЭ мощностью 5 кВт совместно с подсистемой хранения.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время традиционные методы хранения водорода (в газообразном и жидком виде) обладают рядом недостатков, ограничивающих их применение в различных сферах деятельности [1,3].

Большинства из этих недостатков лишен метод металлогидридного хранения водорода [1,2,3].

# 2. АВТОНОМНАЯ СИСТЕМА ЭНЕРГООБЕСПЕЧЕНИЯ

#### 2.1. Экспериментальная установка

Топливные элементы, являющиеся электрическими источниками автономных систем энергообеспечения, предъявляют жесткие требования к качеству поглощаемого ими водорода. Поэтому для нормальной работы ТЭ необходимо обеспечить требуемую степень чистоты подводимого газа.

В ходе многочисленных исследований и экспериментальных работ были выработаны определенные требования к конструкции системы хранения водорода и реактора твердофазного хранения и очистки водорода для питания топливного элемента мощностью 5 кВт.

1. Твердофазная система хранения водорода одновременно является и системой очистки водорода. При сорбции производится очистка поступающего в аккумулятор водорода, при десорбции система генерирует чистый водород.

Для улучшения сорбционных характеристик и повышения безопасности система содержит следующие модули: предварительной очистки от кислорода и паров воды (рис.1); блок твердофазного хранения и тонкой очистки водорода (рис.3); блок твердофазного хранения водорода (рис.4).

Таким образом, в системе можно использовать несколько типов поглощающих материалов: в блоке тонкой очистки – наиболее стойкий к примесям, в

блоке хранения – обладающий максимальной емкостью по водороду.

- Для обеспечения равномерного графика поглощения/выделения водорода система содержит несколько реакторов и газовый ресивер.
- 2. Конструкция реактора должна обеспечивать:
- а) свободный доступ водорода ко всему объему засыпки водородопоглощающего материала;
- b) компенсацию изменения объема засыпки при сорбции/десорбции водорода; максимально эффективные охлаждение и нагрев металлогидридной засыпки.

На основании вышесказанного была разработана концепция автономной системы энергообеспечения [4]. Автоматическая система диагностики позволяет измерять температуру в пористой засыпке металлогидрида, температуру в каталитическом дожигателе кислорода и осушителях, давление в металлогидридных модулях тонкой очистки, расход газа на входе и выходе из модулей очистки, содержание водяного пара на всех этапах очистки в блоке измерения влажности.



Рис. 1. Модули предварительной очистки от кислорода и паров воды: каталитический дожигатель кислорода и осушители

# 2.2. Конструкции реакторов хранения и очистки водорода

Основной количественной характеристикой, представляющей практический интерес при анализе работы металлогидридных устройств, является интегральная динамика сорбции — изменение количества поглощенного водорода во времени.

Для сравнения эффективности работы металлогидридных реакторов системы хранения и очистки были проведены испытания абсорбции при ограничении максимального расхода в 120 нл/мин. Использовались реакторы четырех типов.

На основе полученных интегральных динамических характеристик реакторов (рис.2) были сделаны выводы об их наиболее эффективной конструкции [5] (рис. 3).



Рис. 2. Сорбция чистого водорода при максимальном расходе 120 нл/мин для разных типов реакторов системы очистки



Рис. 3. Разработанные реакторы хранения и очистки водорода: *1*-тип 1; *2*-тип 2; *3*-тип 3; *4*-тип 5 (только один патрон)

# 2.3. Подсистема хранения водорода для обеспечения работы ТЭ

Для использования в подсистеме хранения водорода, предназначенной для питания топливного элемента водородом в течение 2 ч, разработан реактор хранения водорода РХ-1 (рис. 4), выполненный по конструктивной схеме в виде трубного пучка из 49 металлогидридных патронов, установленных внутри кожуха. Реактор поддерживает загрузку до 100 кг водородопоглощающего сплава типа AB<sub>5</sub>. Внутренний нагрев патронов при разрядке должен осуществляться теплоносителем энергоустановки GenCore 5B48, внешнее охлаждение при зарядке воздушное.



Рис. 4. Реактор хранения водорода РХ-1 для питания ТЭ

# 2.4. Выбор сплавов для реакторов очистки и подсистемы хранения водорода для питания ТЭ

Для системы очистки Тип-3 наилучшим является интерметаллический сплав LaFe<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.3</sub>Ni<sub>4.8</sub> (рис. 5), поскольку его гидрид содержит большое количество водорода, обладает высоким давлением десорбции водорода при умеренно высокой температуре и стоек к примесям. Для использования в системе хранения PX-1 был выбран сплав La<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>Al<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>4.3</sub> (рис. 6). Это соединение обладает достаточно высоким давлением десорбции водорода для питания топливного элемента на всем протяжении плато десорбции.



Рис. 5. Изображение сплава LaFe<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.3</sub>Ni<sub>4.8</sub>, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380LA. Увеличение ×1000 раз



Рис. 6. Изображение сплава  $La_{0.5}Nd_{0.5}Al_{0.1}Fe_{0.4}Co_{0.2}Ni_{4,3}$ , полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380LA. Увеличение ×1000 раз

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ СОВМЕСТНОЙ РАБОТЫ СИСТЕМЫ И ТЭ

#### 3.1. Испытания демонстрационной интегрированной системы хранения и очистки водорода

Ниже приведены экспериментальные кривые (рис. 7, 8), полученные при работе топливного элемента, мощностью 5 кВт, с системой топливоподачи.

Экспериментально установлено, что ТЭ работает с КПД порядка 50 % (рис. 8) [6,7], при этом выработанное им тепло полезно не используется. Разомкнув контур охлаждения ТЭ и подключив к нему подсистему хранения водорода, становится возможным использование тепловой энергии теплоносителя на осуществление десорбции водорода из реактора хранения. Это позволит существенно повысить КПД интегрированной системы.



Рис. 7. Совместная работа ТЭ с системой топливоподачи при различных нагрузках (7 ламп по 500Вт). Максимальная нагрузка 3,5 кВт: 1 – потребляемая мощность, посчитанная по теплоте сгорания водорода; 2 – мощность стека; 3 – мощность перед инвертером



Рис. 8. Коэффициент полезного действия и мощность стека: *1* – КПД; *2* - мощность стека ТЭ

# 3.2. Работа подсистемы хранения водорода РХ-1 совместно с ТЭ

В ходе проведения экспериментальных работ по совместной работе ТЭ и подсистемы хранения было установлено, что реактор поддерживает нормальную работу ТЭ на протяжении 2 ч и более (рис. 9, 10, 11).



Рис. 9. Работа РХ-1 совместно с 19: *1* – расход водорода (десорбция); 2 – давление в реакторе



0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 Рис. 10. Коэффициенты полезного действия: *I* – стека (батареи ТЭ); *2* – всего ТЭ (ЭХГ)

КПД,%



Рис. 11. *1* – потребляемая мощность, посчитанная по теплоте сгорания водорода; *2* – мощность стека; *3* – выходная мощность перед инвертером; *4* – мощность на потребителе

#### 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Металлогидридные системы аккумулирования и очистки водорода обладают повышенной безопасностью хранения водорода (водород находится в связанном виде) при высокой плотности его хранения, что является весьма удобным для их применения в автономных системах энергообеспечения [1,3].

Используемые в металлогидридных системах интерметаллические сплавы обладают способностью избирательного поглощения водорода, что делает их источниками газа высокой степени очистки и способствует их применению в качестве очистителей водорода.

Установлено, что основными факторами, снижающими эффективность работы устройств твердофазного хранения водорода, является присутствие в газе неабсорбируемых примесей, накапливающихся в поровом пространстве и блокирующих поглощение водорода, и слабая теплопередача в мелкодисперсной засыпке водородопоглощающих материалов, обладающих малой эффективной теплопроводностью. Наряду с положительными чертами металлогидридных систем аккумулирования водорода существует один значительный минусмалая массовая доля водорода, по сравнению с другими видами хранения (~1,2-1,4; а в гидридах легких металлов ~ 10) [5]. Установлено, что внешнее охлаждение реактора оказывается малоэффективным, для интенсификации охлаждения реактора необходимо уменьшать толщину сорбирующего слоя и использовать теплообменники типа «трубный пучок» и «труба в трубе».[6,7]

Разработана наиболее эффективная конструкция реактора хранения и очистки водорода (РХО-3).

Разработанный реактор хранения водорода РХ-1 способен поддерживать стабильную работу ТЭ в течение необходимого времени (2-3 ч).

Предложена возможность реализации идеи повышения эффективности работы системы в целом: использовать бросовое тепло ТЭ для нагрева реактора хранения РХ-1.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- **1. Атомно-водородная** энергетика и технология: Сб. статей. Вып.8.-М.: Энергоатомиздат, 1988.-272 с.
- Павлов Ю.М., Яковлев И.В. Свойства, хранение и применение водорода; под ред. В.А. Шугаева. М.: Издво. МЭИ, 1995. 54 с.
- Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода // Российский химический журнал (Журнал Российского химического об-ва. им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L. №6.
- Основные факторы, ограничивающие скорость сорбции водорода в металлогидридных системах хранения водорода / В.И. Артемов, Д.О. Лазарев, Г.Г. Яньков и др. // Труды Международного симпозиума по водородной энергетике. Москва, 2005. М.: Издательство МЭИ, 2005. С. 121-126.
- Влияние неабсорбируемых газовых примесей на процессы тепломассообмена в металлогидридных устройствах для аккумулирования и очистки водорода / В.И. Артемов, Д.О. Лазарев, Г.Г. Яньков, и др. // ТВТ. 2004. Т. 42. №5. С. 1-9.
- 6. Блинов Д.В., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Жемерикин В.Д. Система твердофазного хранения и очистки водорода и ее использование с водородо-воздушным топливным элементом // Труды Международного симпозиума по водородной энергетике. Москва, 2007. Издательство МЭИ, 2007. С. 226-229.
- Блинов Д.В., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Жемерикин В.Д. Система твердофазного хранения и очистки водорода и ее использование с водородо-воздушным топливным элементом // Четырнадцатая международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов "Радиоэлектроника, электротехника и энергетика". Т. 2. М.: Издательство МЭИ, 2008. С. 419.

Д.Н. Борисов, Б.П. Тарасов, П.В. Фурсиков

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

### ВЛИЯНИЕ ГИДРИДОБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК НА ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ И КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ

#### АННОТАЦИЯ

Исследовано взаимодействие различных сплавов и композитов магния с водородом. Разработаны водородаккумулирующие материалы на основе сплавов магния тройной эвтектики, композитов этих сплавов с гидридобразующим интерметаллидом AB<sub>5</sub>, «псевдосплавов» Mg-La-Ni и их композитов с углеродсодержащими добавками. Показано, что полученные композиты обладают более высокой скоростью гидрирования в первых циклах, происходит снижение температуры выделения водорода из прогидрированных композитов, а при перегреве в процессе гидрирования не наблюдается спекания порошка по сравнению с исходными сплавами тройной эвтектики.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

По величине водородсорбционной емкости и доступности наиболее привлекательны магний (в MgH<sub>2</sub> 7,6 масс. % водорода) и его сплавы (эвтектические сплавы Mg-Ni поглощают 5,8 масс. % водорода, а Mg-P3M-Ni – 5,5 масс. %) [1,2]. Недостатками системы Mg-H<sub>2</sub> являются плохая кинетика процессов гидрирования и дегидрирования и сравнительно высокий температурный режим (более 300 °С для требуемой скорости выделения водорода). Поэтому активно разрабатываются методы, позволяющие улучшать кинетику сорбции водорода и снижать температуру дегидрирования. Этого можно добиться сплавлением магния с никелем и редкоземельными металлами, приготовлением композиционных материалов на основе магния и его сплавов с добавками промоторов водорода, модифицированием магниевых сплавов методами интенсивной пластической деформации. Предполагается, что целенаправленное использование данных методов позволит увеличить скорость взаимодействия с водородом материалов на основе магния.

#### 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Mg-P3M-Ni

#### 2.1. Исследование системы Mg-P3M-Ni

Закономерности гидрирования бинарных сплавов Mg-P3M были использованы в настоящей работе для оптимизации состава трехкомпонентной композиции магний-мишметалл-никель и условий ее эксплуатации в качестве рабочего вещества высокотемпературного аккумулятора водорода. Преимуществами мишметалла являются его относительно низкая по сравнению с чистыми лантаноидами стоимость и присутствие в нем компонентов, положительное влияние которых на гидрирование магния отмечалось ранее в литературе. Система магний-мишметалл-никель при составе 72 масс. % Mg,

8 масс. % Mm и 20 масс. % Ni имеет тройную эвтектику Mg-Mg<sub>2</sub>Ni-Mm<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> с высокодисперсной структурой. Первое гидрирование таких сплавов сопровождается гидрогенолизом интерметаллида Mm<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> и образованием двух обратимо разлагающихся гидридов MgH<sub>2</sub> и Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. Сплав тройной эвтектики характеризуется высокой сорбционной емкостью по водороду и значительной скоростью гидрирования. Увеличение содержания магния сверх эвтектического состава хотя и повышает количество обратимо поглощаемого водорода, но резко ухудшает кинетику гидрирования из-за наличия крупных зерен магния и менее равномерного распределения в металлической матрице активных фаз – Mm<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> и Mg<sub>2</sub>Ni. Присутствие последних сказывается в изменении микроструктуры сплава при гидрировании: повышение дисперсности, увеличение протяженности межфазных границ, неравномерность в объемном расширении и, как следствие, ускорение разрушения сплава в процессе гидрирования. Для активированных композиций каталитическая роль добавок никеля, в первую очередь, связана с образованием на нем центров диссоциативной хемосорбции водорода. В присутствии гидрида лантаноида образуются дополнительные центры зародышеобразования.

Влияние лантаноида и никеля в условиях дисперсной эвтектической структуры обеспечивает возможность снижения температуры гидрирования до 247–357°С.

# 2.2. Гидрирование полиметаллических композитов на основе Mg-P3M-Ni и La<sub>0,67</sub>Mm<sub>0,33</sub>Ni<sub>5</sub>

Полиметаллические композиты на основе сплава тройной эвтектики Mg-Mm-Ni (90 масс. %) и интерметаллического соединения La<sub>0,67</sub>Mm<sub>0,33</sub>Ni<sub>5</sub> (10 масс. %), являющегося активатором водорода, готовились смешиванием соответствующих порошков с последующей обработкой в планетарной шаровой мельнице.

Данные по количеству и скорости поглощения водорода композитом (рис. 1) определялись по изменению давления водорода в калиброванной системе, а термодесорбционный спектр выделения водорода снимался в динамическом вакууме.

После проведения нескольких циклов сорбциидесорбции количество поглощенного водорода в течение первых 10 мин достигало 5 масс. %. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что добавка интерметаллида приводит к увеличению скорости гидрирования данной полиметаллической композиции по сравнению с исходным сплавом тройной эвтектики. При снятии термодесорбционных спектров выделения водорода прогидрированным композитом установлено снижение температуры выделения водорода на 60 град. по сравнению с температурой выделения водорода прогидрированным эвтектическим сплавом (рис. 2).



Рис. 1. Кривые поглощения водорода композитом {Mg-P3M-Ni + 10 масс. %  $La_{0.67}Mm_{0.33}Ni_5$ }



Рис. 2. Спектры выделения водорода исходным сплавом Mg-Mm-Ni и композитом с 10 масс. % интерметаллида

#### 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ «ПСЕВДОСПЛАВОВ» Mg-P3M-Ni И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

# 3.1. Получение и исследование «псевдосплавов» на основе Mg-P3M-Ni

При создании «псевдосплавов» мы хотели добиться наиболее маленького размера зерна в данной композиции, так как именно этот фактор, на наш взгляд, и является решающим при первоначальном гидрировании. При этом, если удастся сделать достаточную поверхность для того, чтобы процесс гидрирования проходил наиболее обширно по всему объему рабочего материала, а гидрирование частиц магния происходило сразу на всю глубину, а не по краям зерен, и не начиналось их «заводораживание» и тем самым замедление скорости гидрирования, то гидрирование будет наиболее полным и приведет к материалу с максимальной водородной емкостью.

Приготовление «псевдосплава» из смеси полученных ранее гидридов магния, лантана и соединения Mg<sub>2</sub>Ni проводилось в «сухом боксе» в атмосфере аргона. Предварительно образцы гидридов были обработаны в шаровой мельнице в среде аргона, после чего они были смешаны в соответствующем стехиометрическом количестве и обработаны в планетарной шаровой мельнице при различных параметрах скорости и времени. После этого этапа образцы были извлечены и подвергнуты спеканию в динамическом вакууме при 350 °С. После этой обработки материал представлял собой губчатого вида таблетку серого цвета с крупными порами внутри. Термический анализ предварительно дегидрированных при температуре 250-300 °С «псевдосплавов» показывает наличие эндоэффекта на кривой ДСК. Максимум пика наблюдается в области 500 °С, что соответствует температуре плавления «псевдосплава» и совпадает с температурой плавления сплава Mg-Mm(La)-Ni тройной эвтектики, полученного обычным методом.

Изучены процессы гидрирования и дегидрирования полученных «псевдосплавов». Установлено, что они взаимодействуют с водородом быстрее, чем исходный порошок, полученный из литого сплава, что говорит о перспективности данного метода получения сплавов в отличие от стандартного электродугового. На рис. 3 представлены кривые поглощения (3 ч обработки) водорода «псевдосплавами» Mg-P3M-Ni.



Рис. 3. Кривые поглощения водорода «псевдосплавом» Mg-P3M-Ni

#### 3.2. Влияние добавок интерметаллидов AB<sub>5</sub> на водородсорбционные свойства «псевдосплавов» Mg-P3M-Ni

В предыдущих аналогичных исследованиях гидрирования и дегидрирования полиметаллических композиций сплава Mg-P3M-Ni с интерметаллическими соединениями типа АВ5 был замечен положительный эффект влияния добавок интерметаллида на теплоту выделения водорода, но вклад в увеличение скорости гидрирования в первом цикле не проявлялся. Таким образом, не была решена одна из наиболее важных задач работы – достижение наиболее высокой скорости гидрирования данного материала и получение сплавов с наименьшим размером зерна, что, в свою очередь, должно было привести к увеличению скорости сорбции и десорбции водорода. Применение в составе композита «псевдосплава» позволило повысить скорость гидрирования. Отмечено также повышение водородной емкости композита с повышением количества циклов гидрирования-дегидрирования (рис. 4).



Рис. 4. Кривые поглощения водорода «псевдосплавом» с 10 масс. %  $AB_5$ 

#### 3.3. Влияние углеродсодержащих добавок на водородсорбционные свойства «псевдосплавов» Mg-P3M-Ni

В данной части работы использовались «псевдосплавы», синтезированые в нашей лаборатории, графит электролитической чистоты, предварительно обработанный в шаровой планетарной мельнице (200 об/мин, 60 мин) и углеродные нановолокна, синтезированные А.А. Володиным по методике, описанной в работе [3].

Композиты «псевдосплава» с 10 масс. % графита или нановолокон получали обработкой в планетарной шаровой мельнице при скорости вращения 500 об/мин в атмосфере аргона. Время контакта варьировалось от 30 мин до нескольких часов. В табл. 1 приведены данные по влиянию времени механохимической обработки на свойства композитов. Из представленных результатов следует, что лучше всего гидрируются композиты, приготовленные при механической обработке в течение 90 мин.

Гидрирование всех материалов проводилось при температуре 300°С под давлением водорода 20 атм. На рентгенограмме продукта первого гидрирования проявляются пики не только гидридов, но и непрогидрированного магния. Неполноту гидрирования подтверждают и кривые поглощения водорода. При добавках же графита и углеродных нановолокон гидрирование уже в первом цикле проходит на 90%. Так, на рентгенограмме прогидрированного композита с добавкой графита (после первого гидрирования) наблюдаются пики, соответствующие трем гидридным фазам – LaH<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> и MgH<sub>2</sub> (рис. 5).

Аналогичная картина характерна и для продукта первого гидрирования композита с добавкой углеродных нановолокон, но при этом скорость первого гидрирования и количество поглощенного водорода заметно выше (рис. 6).

Таблица 1. Влияние времени механохимической обработки на свойства композитов

	Время обработки, мин		60	90	300	480
	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		0,9	1,2	0,9	1,2
«псевдосплав»	Н (1 цикл гидрирования), масс. %		3,5	5,0	4,3	3,8
	Температура выделения водорода, °С		300	290	300	300
«Псевдосплав»	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	7,5	9,0	19,4	18,5	15,0
+ 10 масс. % графита	Н (1 цикл гидрирования), масс. %	4,2	4,2	5,1	4,8	3,8

	Температура выделения водорода, °С	300	290	300	300	300
	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	7,0	10,5	18,0	17,4	16,4
«Псевдосплав» + 10 мага % начаранакан	Н (1 цикл гидрирования), масс. %	3,6	4,1	5,3	4,3	3,2
т то масс. 76 нановолокон	Температура выделения водорода, °С	315	300	285	300	305



Рис. 5. Рентгенограмма прогидрированного композита «псевдосплава» с 10 масс. % графита (СиК<sub>α</sub>-излучение)



Рис. 6. Кривые поглощения водорода «псевдосплавом» (1) и композитами из «псевдосплава» с добавками графита (2) или нановолокна (3)

Установлено, что влияние углеродсодержащих добавок на понижение температуры дегидрирования сплавов оказалось несущественным, но при этом композит меньше подвергается спеканию при температуре выше 300°С (рис. 7). При 320°С порошок превращался в губчатый материал и не терял своих качеств при дальнейших циклах гидрирования-дегидрирования.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено взаимодействие сплавов Mg-La(Mm)-Ni с водородом, охарактеризованы продукты гидрирования и определены термодинамические параметры фазовых переходов. Показано, что лучше поглощают водород сплавы с мишметаллом и высокозернистой структурой, на первой стадии гидрирования происходит распад фазы  $La_2Mg_{17}$  ( $Mm_2Mg_{17}$ ) с образованием  $La(Mm)H_3$ , количество обратимого водорода составляет 5,0–5,5 масс. %.



Рис. 7. Температура выделения водорода прогидрированными сплавом Mg-Mm(La)-Ni и композитами на его основе

Разработана методика формирования композитов Mg-Mm-Ni + La(Mm)Ni<sub>5</sub> путем обработки в шаровых мельницах гидрированных порошков. Установлено, что такие композиты быстрее поглощают водород из-за активации водорода интерметаллическим соединением и устранения проблемы спекания магниевых порошков.

Разработана методика формирования «псевдосплавов» состава 72 масс. % Mg – 8 масс. % Mm – 20 масс. % Ni путем обработки в шаровой мельнице смесей высокодисперсных гидридов. Определены их водородсорбционные характеристики: емкость по водороду – 5,3 масс. %, продолжительность 90%-ного насыщения – 10 мин.

Показана перспективность композитов «псевдосплавов» с La(Mm)Ni<sub>5</sub> для создания среднетемпературных аккумуляторов водорода.

Разработанный подход к формированию композиционных материалов на основе «псевдосплавов» тройной эвтектики Mg-Mm(La)-Ni с углеродсодержащими материалами (графит, нановолокна) приводит к увеличению удельной поверхности и скорости гидрирования, уменьшает спекаемость порошков. Такие материалы обладают улучшенными водородсорбционными характеристиками.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. **Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А.** Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 6. С. 34–48.
- 2. Водородсорбирующие композиты на основе магния / С.Н. Клямкин, Р.В. Лукашев, Б.П. Тарасов и др. // Материаловедение. 2005. № 9. С. 53–56.
- 3. Синтез углеродных нановолокон каталитическим пиролизом этилена и метана на гидридах интерметаллических соединений лантана с никелем / А.А.Володин, П.В. Фурсиков, Ю.А. Касумов и др. // Изв. АН. Сер. Хим. 2005. № 10. С. 2210–2214.

М.С. Власкин, Е.И. Школьников, А.З. Жук, А.В. Берш, А.Е. Шейндлин

Объединенный институт высоких температур (ОИВТ) РАН

# ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЕЗНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АЛЮМОВОДНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ПАРОВОДОРОДА

#### АННОТАЦИЯ

Данная работа посвящена рассмотрению различных схем утилизации пароводородного потока, генерируемого реактором гидротермального окисления алюминия.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Необратимые уменьшение и удорожание углеводородных топлив обуславливают необходимость использования таких альтернативных источников энергии как атомные, гидро-, ветро-, солнечные электростанции и др. Согласно различного рода прогнозным сценариям развития электроэнергетики нашей страны [1, 2] на долю вышеперечисленных источников энергии к 2030 г. будет приходиться примерно 30-40 % всего производства электроэнергии и 80-100 млн кВт установленной мощности. В связи с вынужденной переориентацией национальной и мировой энергетики на ядерные и возобновляемые источники энергии актуальной становится проблема поиска адекватного энергоносителя между представленными выше производителями энергии и ее различного рода потребителями.

Долгие годы водород рассматривался в качестве такого универсального энергоносителя. Основные преимущества и недостатки при работе с водородом представлены в книге [3]. Как мы видим, трудности, связанные с вопросами хранения, транспортировки и распределения водорода, по сей день препятствуют его широкому распространению в "большой" энергетике.

Все большее внимание приковывают к себе технологии получения водорода из воды на месте его потребления с помощью различных химических реакций. Одним из таких способов является реакция окисления алюминия при высоких температурах. Местом проведения реакции взаимодействия алюминия с водой служит специальный химический реактор [4]. При этом алюминий используется в виде порошка, а кинетика его взаимодействия с водой зависит от дисперсного состава частиц и термодинамических условий в реакторе [5]. Продуктами такого гидротермального окисления (ГТО) дисперсного алюминия являются, с одной стороны, пароводород, а с другой, - гидроксид и/или оксид алюминия, которые, в свою очередь, служат исходным сырьем для получения (возобновления) алюминия. Высокотемпературный и высоконапорный поток пароводородной смеси открывает широкий спектр возможностей энергетического использования таких реакторов.

Рассмотрению и расчету основных принципиальных термодинамических схем, использующих реакторы ГТО алюминия в качестве генераторов пароводорода, посвящена данная работа.

#### 2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

#### 2.1. Постановка задачи

В данной работе речь пойдет об использовании реакторов окисления алюминия в среде влажного насыщенного пара. Такие реакторы разрабатываются и испытываются в ОИВТ РАН совместно с ГОСНИТИ с 2006 г. Работоспособность данных реакторов, а именно высокая скорость и полнота окисления дисперсного алюминия были подтверждены экспериментами [6]. Было установлено, что оптимальной, с точки зрения кинетических характеристик реакции, является область температур 570÷630 К и давлений 10÷20 МПа.

Поэтому целью данной работы являются рассмотрение и анализ возможных термодинамических схем, использующих пароводородную смесь с вышеуказанными термодинамическими параметрами.

Состав пароводородной смеси, выходящей из реактора с заданными температурой и давлением, вообще говоря, неоднозначен и зависит от коэффициента избытка воды по отношению к алюминию в реакторе. Избыточная вода, т.е. та вода, которая не участвует в реакции, частично испаряется и в виде сухого насыщенного пара выводится из реактора вместе с водородом, а частично смачивает твердые продукты реакции и вместе с ними по отдельному каналу также удаляется из него. Суспензия воды и оксида/гидроксида алюминия на выходе из реактора несет в себе низкопотенциальное тепло, которое можно утилизировать только в специальной системе теплообменников. В реакторе ГТО алюминия давление, температуру и избыток воды подбирают таким образом, чтобы как можно большее количество воды уходило в составе пароводорода, увеличивая тем самым его массовый расход и потенциальный электрический КПД энергоустановки, использующей такой реактор. Чем больше воды уходит вместе с водородом, тем большую часть тепла реакции несет в себе пароводородная смесь. Многолетние исследования в ОИВТ РАН реакторного блока ГТО алюминия показали, что энергия, выводимая пароводородным потоком, может достигать 60-80 % от тепловой энергии, выделяющейся в реакторе. При этом отношение массы сухого насыщенного пара к массе водорода в этом потоке составляет  $\frac{m''}{m_{H_2}} \approx 30 \div 50$  (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость доли тепла реакции Q'', уносимой из реактора пароводородом, от массового отношения  $\frac{m''}{m_{H_2}}$  (при постоянной температуре реактора 573 K)

#### 2.2. Выбор принципиальных схем

Как показывает анализ текущего состояния водородных технологий [7-9], выбор того или иного способа утилизации пароводородной смеси будет зависеть, главным образом, от ее расходных характеристик. Так, тип теплосиловой энергоустановки, утилизирующей водород, определяется ее мощностью. При этом возможны два способа преобразования химической энергии водорода в электрическую: напрямую в топливных элементах (ТЭ) и через "классическое" сжигание с последующим преобразованием тепловой энергии в механическую, а затем в электрическую. Наиболее подходящими ТЭ, работающими с водородом, в нашем случае являются твердополимерные ТЭ (ТПТЭ), расплав-карбонатные ТЭ (РКТЭ) и фосфорнокислые ТЭ (ФКТЭ). К классическим схемам преобразования тепла можно отнести ДВС на водороде (пароводороде) и ГТУ с предвключенной камерой сгорания (КС). На рис. 2 представлены предполагаемые диапазоны использования того или иного способа утилизации водорода в зависимости от мошности энергоустановки.



Рис. 2. Тип энергоустановки, утилизирующей водород, в зависимости от ее мощности

Предметом нашего рассмотрения является смесь водорода и сухого насыщенного пара, температура,

суммарное давление и массовое отношение  $\frac{m''}{m_{H_2}}$ 

которой задаются из интервалов 570÷630 К, 10÷20 МПа и 30÷50 соответственно.

Особенностью данного рабочего тела является высокое давление. Для ТЭ, как правило, необходимо давление 0.1÷1 МПа, для КС — не более 5 МПа.

Наиболее простым способом понижения давление является дросселирование газа. Однако в таком случае работоспособность пароводорода резко уменьшается, а его энтальпия может быть использована только для получения низкопотенциально тепла.

Еще одним способом генерации тепла является утилизация энтальпии пароводорода в теплообменнике без потерь давления. В этом случае на выходе из теплообменника можно получать компримированный водород технической чистоты (за счет высокого давления и низкой температуры). Однако так как алюминий в нашем случае рассматривается как самостоятельное энергоаккумулирующее вещество, то использование его для получения компримированного водорода, даже с учетом тепла конденсации пара, экономически нецелесообразно и идеологически неправильно.

Преобразование энтальпии пароводорода, выходящего из ГТО алюминия, в электрическую энергию может быть осуществлено с помощью турбины или детандера.

Далее, в зависимости от того, сжигаем мы водород в КС или направляем его в ТЭ, зависит дальнейшая цепочка энергетических устройств.

Рассмотрим две принципиально различные схемы дальнейшей утилизации пароводородного потока: схему с использованием ТЭ (рис. 3) и схему со сжиганием водорода в КС (рис. 4).



Рис. 3. Схема с использованием ТЭ: 1 – реактор ГТО; 2 – пароводородная турбина; 3 – конденсатор; 4 – ТЭ; 5 – внутренний теплообменный аппарат ТЭ



Рис. 4. Схема со сжиганием водорода в КС: *1* – реактор ГТО; *2* – пароводородная турбина; *3* – парогазовая турбина; *4* – КС, 5 –компрессор; *6* – теплообменникутилизатор

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Схема с использованием ТЭ

После расширения пароводорода в турбине, прежде чем направить его в ТЭ, необходимо сконденсировать пар, так как все современные батареи ТЭ работают на сухом водороде. Теплота конденсации пара в этом случае представляет низкопотенциальное тепло, величина и максимальная температура которого определяется давлением за пароводородной турбиной. В табл. 1 представлены мощность пароводородной турбины, конечная температура Т, парциальные давления пара и водорода за турбиной Р<sub>H2O</sub> и Р<sub>H2</sub> и тепловая мощность конденсации пара в зависимости от конечного давления расширения Р пароводорода. Начальное давление было принято

равным 15 МПа, отношение  $\frac{m}{m_{H_2}} = 40$ , величины

электрической и тепловой мощностей приведены на г/с расхода водорода, рассмотрено изоэнтропическое расширение пароводорода (т.е. обратимый процесс).

С увеличением противодавления за турбиной, с одной стороны, уменьшается ее работа, а с другой, возрастает температура тепла передаваемого на теплофикацию при практически неизменной величине этого тепла.

Дополнительная мощность при утилизации водорода в ТЭ определяется, главным образом, его внутренним КПД, который, в свою очередь, зависит от удельной мощности на единицу поверхности электрода. Не разделяя ТЭ по их типам, отметим, что современные показатели КПД ТЭ всех рассмотренных нами ранее типов лежат в интервале 40÷50 %. Еще столько же в ТЭ выделяется низкопотенциального тепла. Таким образом, на г/с водорода получаем ≈50 кВт электричества и ≈50 кВт тепла.

Таблица 1. Мощность пароводородной турбины и тепловая мощность конденсации пара в зависимости от конечного давления расширения Р пароводорода

Р, МПа	Мощность турбины, Вт	Т, К	Р <sub>Н2О</sub> , МПа	Р <sub>Н2</sub> , МПа	Тепло кон- денсатора, Вт
0.1	40715	364.1	0.073	0.027	54649
0.2	37830	383.6	0.146	0.054	53949
0.3	35901	396.3	0.219	0.081	53552
0.4	34511	405.8	0.293	0.107	53174
0.5	33349	413.6	0.366	0.134	52891
0.6	32379	420.2	0.440	0.160	52626
0.7	31539	426.0	0.514	0.186	52383
0.8	30793	431.2	0.588	0.212	52160
0.9	30088	435.9	0.662	0.238	51984
1.0	29472	440.2	0.737	0.264	51791

Таким образом, схема утилизации пароводородного потока с помощью пароводородной турбины и ТЭ на 1 г/с водорода дает от 80 до 90 кВт электрической энергии и  $\approx 100$  кВт низкопотенциального тепла.

#### 3.2. Схема со сжиганием водорода в КС

В данной схеме пароводород после расширения в пароводородной турбине поступает в КС. Результаты расчетов этой схемы в зависимости от давления в КС представлены на рис. 5 и 6. В качестве начальных условий взяты те же значения начального давления и состава пароводорода, что и в предыдущем примере, мощности приведены на г/с воорода. Коэффициент избытка воздуха принят равным 1.2, внутренний КПД компрессора —80 %.



Рис. 5. Т1-температура пароводорода, за пароводородной турбиной, Т2-температура воздуха после компрессора, Т3-температура парогазовой смеси после сжигания водорода на выходе из КС, Т4-температура парогазовой смеси после расширения в парогазовой турбине



Рис. 6. Мощность пароводородной и парогазовой турбин, мощность компрессора, а также полезная мощность

Как видно из рис. 6, полезная мощность рассмотренной схемы достигает плато в области давлений КС 2÷2.5 МПа. При этих давлениях мощность на привод компрессора превышает мощность пароводородной турбины.

Следовательно, схема утилизации пароводородного потока с помощью пароводородной и парогазовой турбин на 1 г/с водорода дает ≈ 80 кВт полезной мощности. Парогазовая смесь после расширения в парогазовой турбине имеет высокую температуру (Т4 на рис. 5) и представляет собой источник высокопотенциально тепла (150÷170 кВт), что, вообще говоря, позволяет рассматривать бинарные циклы и схемы с регенерацией.

# 3.3. Термодинамическая эффективность применения реакторов ГТО алюминия

Как показывают расчеты, схемы с классическим сжиганием водорода не уступают схемам на основе ТЭ.

Оценим потенциальные электрические КПД и коэффициенты использования топлива (КИТ) в рассмотренных нами схемах.

На образование 1 г водорода необходимо 9 г алюминия, теплота сгорания которого составляет 30.6 кДж/г. В пересчете на все тот же 1 г/с водорода получаем знаменатель электрического КПД и КИТ 30.6×9 = 275.4 кВт.

Таким образом, для схемы с ТЭ имеем электрический КПД = 35 %, КИТ = 70 %, а для схемы с пароводородной и парогазовой турбинами – электрический КПД = 30 %, КИТ = 85 %.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены два принципиально различных способа утилизации пароводорода, генерируемого реактором ГТО алюминия. Продемонстрирована термодинамическая эффективность этих схем и определены теоретические значения электрического КПД и КИТ потенциальных энергоустановок.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Зейгарник Ю.А., Масленников В.М., Нечаев В.В., Шевченко И.С. Целевое видение развития электроэнергетики России на период до 2030 г. // Теплоэнергетика. 2007. №11. С. 2-13.
- 2. Бушуев В.В., Троицкий А.А. Энергетическая стратегия России на период до 2020 года и реальная жизнь. Что дальше? Теплоэнергетика. 2007. №1. С. 2-8.
- Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику. – М.: Энергоатомиздат, 1984. 264 с.
- Берлин А.А., Прут Э.В. Химические реакторы // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 4. С. 30-36.
- 5. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.
- 6. Исследования кинетических характеристик реакции взаимодействия порошкообразного алюминия с водой в гидротермальных условиях / Ю.А. Мазалов, А.В. Берш, А.И. Сороковиков и др. // Тезисы докладов конференции «Результаты фундаментальных исследований в области энергетики и их практическое значение». - М.: ОИВТ РАН, 2008. С. 87-88.
- 7. www.fuelcelltoday.com
- National Energy Technology Laboratory. Fuel Cell Hand Book, sixth ed. 2002. PP. 2–3.

9. **Коровин Н.В.** Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М.: Издательство МЭИ, 2005. 280 с.

### А.И. Гайдай<sup>1</sup>, А.А. Филиппов<sup>1</sup>, С.А. Григорьев<sup>2</sup>

Московский энергетический институт (технический университет), Россия (1) Российский Научный центр «Курчатовский Институт», Россия (2)

# ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

### АННОТАЦИЯ

Углеродные нанотрубки известны как перспективные и многообещающие материалы для катализа. Они могут быть использованы в качестве непосредственно катализаторов, каталитических добавок или носителей.

В данной работе был синтезирован электрокатализатор Pt40/HB (40% масс. Pt на углеродных нановолокнах), который затем исследовали потенциодинамическим методом; собран мембранно-электродный блок на основе синтезированного катализатора; проведены его испытания в составе электролизера воды с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). Полученные результаты сравнили с катализатором Pt40/VulcanXC-72. В результате проведенной работы были проанализированы полученные данные и сделаны выводы о влиянии наноструктурных электрокатализаторов на работу электролизера воды.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие нанотрубок вызвало большой интерес у исследователей, занимающихся созданием материалов и структур с необычными физикохимическими свойствами.

Уникальные свойства углеродных нанотрубок – высокая удельная поверхность, аспектное число, электропроводность, прочность – позволяют предположить, что на их основе могут быть созданы эффективные носители катализаторов. При использовании графитовых нанотрубок благодаря их упорядоченной структуре может к тому же сформироваться специфическая кристаллографическая ориентация частиц металла, что позволит улучшить каталитическую активность.

#### 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 2.1. Синтез электрокатализаторов

Катализаторы были получены методом осождения платиновых наночастиц на нановолокнах и Vulcan® XC-72 (Cabot Co.), используя высокомолекулярный спирт. 255 мг углерода были диспергированы в 30 мл этиленгликоля. Затем к 8.7 мл 0.1 М раствора  $H_2PtCl_6$  была добавлена дистиллированная вода, полученная смесь еще раз диспергируется. Водородный показатель смеси рН доводится до 9, используя 1М раствор КОН. Для того чтобы начать процесс восстановления, смесь была диспергирована и добавлена к 110 мл этиленгликоля, предварительно подогретого до 75 °C. Затем в полученный раствор добавляется 87 мл раствора формальдегида (37 %). Температура смеси была постоянной - 95 °C в течение 3 ч (до завершения восстановления), после нагревание было прекращено, и смесь охлаждалась в течение 2 ч до температуры окружающей среды при непрерывном перемешивании. Избыток жидкости был вылит и оставшийся катализатор был отмыт в бидистиллированной воде (7-8 раз) и высушен с использованием центрифуги при температуре 60-70 °C.

#### 2.2. Структурные исследования электрокатализаторов

Структура электрокатализаторов была исследована методом электронной микроскопии. Был использован просвечивающий электронный микроскоп JEOL 2010F.

#### 2.3. Исследование синтезированного электрокатализатора потенциодинамическим методом

Проводились сравнительные электрохимические исследования характеристик синтезированных катализаторов на углеродном носителе Vulcan-XC72 и на нановолокнах. С целью исследования образцов были измерены потенциодинамические кривые. В трехэлектродную ячейку (рис. 1) помещался рабочий электрод с нанесенным на него катализатором. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательный электрод – платиновая проволока.



Рис. 1. Схема измерительной электрохимической трехэлектродной ячейки

Эксперименты проводились в 1 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, приготовленном с использованием бидистиллированной воды. Для устранения влияния растворенного в электролите кислорода, а также для лучшего перемешивания раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ячейка продувалась инертным газом, подаваемым в ячейку из баллона через гидрозатвор. Для поддержания требуемой температуры в ячейке была предусмотрена термостатирующая рубашка, подсоединяемая к термостату. Программирование и проведение измерений осуществлялось потенциостатом Solartron 1285 [1].

# 2.4. Исследование МЭБ на основе синтезированных катализаторов

Для оценки электрокаталитической активности синтезированных катализаторов были изготовлены и испытаны мембранно-электродные блоки (МЭБ). В данной работе в качестве электролита использовалась мембрана типа Nafion115 толщиной 127 мкм. В качестве коллекторов тока/газодиффузионных слоев был выбран титан. Нанесение катализаторов было произведено аэрографом (рис. 2). Катализатор для катода был выбран Pt40/HB, плотность нанесения 1,0 мг/см<sup>2</sup> (15 % лака). Для анода был выбран Ir, плотность нанесения 2,0 мг/см<sup>2</sup> (5 % лака).



Рис. 2. Принципиальная схема электролизера воды с ТПЭ

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, представлены на рис. 3, результаты исследования — на рис. 4—6.

Очень маленькие гомогенные частицы платины (d = 2.5-3.5 нм) однородно распределены по поверхности углеродного носителя.

Оценив потенциодинамические кривые Pt40/HB и сравнив их с кривыми Pt40/VulcanXC-72, мы видим, что активная поверхность катализатора на нановолокнах практически равна активной поверхности катализатора на VulcanXC-72.



Рис.3. Микрофотографии платиновых наночастиц, осажденные на HB (сверху) и Vulcan XC-72 (снизу)



Рис. 4. Потенциодинамическая кривая для Pt40/Vulcan-XC72 при скорости развертки потенциала 20 мB/с, удельная активная поверхность 40-42 м<sup>2</sup>/г

Так как электрохимические реакции в системах с ТПЭ происходят на поверхности катализатора, то, зная площадь активной поверхности, можно оценить качество катализатора.



Рис. 5. Потенциодинамическая кривая катализатора Pt40/HB при скорости развертки потенциала 20 мB/с, удельная активная поверхность 40-42 м<sup>2</sup>/г



Рис. 6. Поляризационные кривые для электродов на основе Pt40/VulcanXC-72, Pt40/HB, измеренные в 0.5 М растворе H2SO4 при температуре 80 °C. Скорость развертки потенциала 1 мB/c

Таблица 1. Удельная поверхность катализаторов

№	Электрокатализатор	УП, м <sup>2</sup> /г
1	Pt40/XC-72	38-40
2	Pt40/HB	40-42

Важнейшим показателем эффективной работы электролизеров и топливных элементов, а также обратимых элементов является вольт-амперная характеристика (BAX).

В результате проведенных исследований были получены вольт-амперные характеристики, представленные на рис. 7. Исходя из приведенных результатов видно, что катализатор на основе нановолокон Pt40/HB показал лучшие результаты (при 1А/см<sup>2</sup> напряжение на электролизной ячейке 1.63 В).



Рис. 7. Вольт-амперные характеристики ячейки электролизера, полученные при 90 °С и атмосферном давлении газов. Катодные катализаторы: Pt40/XC-72, Pt40/HB. Анодный катализатор Ir чернь (2.0 мг/см<sup>2</sup>). ТПЭ: Nafion-115

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, совокупность электрохимических исследований синтезированных нанокатализаторов, а также исследований вольтамперных характеристик МЭБ на их основе в составе систем с ТПЭ позволяет говорить о перспективности данных электрокатализаторов. Уникальные свойства углеродных нанотрубок – высокая удельная поверхность, электропроводность, прочность – позволяют предположить, что на их основе могут быть созданы эффективные носители катализаторов. При использовании графитовых нанотрубок благодаря их упорядоченной структуре может к тому же сформироваться специфическая кристаллографическая ориентация частиц металла, что позволит улучшить каталитическую активность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Grigoriev S.A., Millet P., Fateev V.N. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolysers // Journal of Power Sources.Vol. 177. Issue 2. March 2008. P. 281.

# А.С. Глухов<sup>1</sup>, К.А. Джусь<sup>1</sup>, С.А. Григорьев<sup>2</sup>

Московский энергетический институт (технический университет), Москва, Россия (1) ФГУ РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия (2)

### СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ТПЭ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННО-ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

#### АННОТАЦИЯ

В рамках данной работы с использованием метода магнетронно-ионного распыления синтезированы наноструктурные электрокатализаторы на углеродном носителе для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). Полученные катализаторы исследованы методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Электроды, приготовленные на основе синтезированных электрокатализаторов, испытаны в жидком электролите, а также в составе топливного элемента и электролизёра воды с ТПЭ.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди электрохимических систем на основе твердого полимерного электролита (ТПЭ) наибольшее развитие получили топливные элементы (производство электричества и тепла) и электролизеры воды (производство водорода и кислорода). Характеристики электрохимических систем с ТПЭ, в значительной степени определяются эффективностью электрокатализаторов [1]. В данной работе рассмотрен физический метод синтеза платиновых наноструктурных электрокатализаторов на углеродном носителе – магнетронно-ионное распыление, а также характеристики полученных каталитических материалов.

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1. Синтез электрокатализаторов

Следует отметить, что химические методы синтеза электрокатализаторов для систем с ТПЭ, широкомасштабно используемые в настоящее время, обладают рядом недостатков, одним из которых является высокая энергоемкость процесса. В частности, синтезированный электрокатализатор должен быть подвергнут многократной отмывке от примесей методом декантации в би-дистиллированной воде, на производство которой необходимы значительные затраты энергии. Кроме того, для производства катализатора химическим методом требуется значительное время, которое может составлять несколько суток (например, один цикл отмывки катализатора составляет, как правило, минимум 12 ч). Отрицательным моментом является также автокаталитическое агрегирование частиц в процессе синтеза, снижающее активную поверхность получаемого катализатора.

В этой связи определенную перспективу имеют физические методы синтеза электрокатализаторов, такие как магнетронное распыление. Преимуществами такого метода являются:

- высокая производительность;

- отсутствие компонентов, отравляющих катализатор;

- отсутствие автокаталитического роста размеров синтезируемых частиц (формируются частицы с требуемым узким распределением по размеру).

В рамках данной работы был применен физический метод синтеза электрокатализаторов на углеродном носителе. Синтез металлических наночастиц Pt на углеродном носителе проводился на лабораторной магнетронной установке, укомплектованной планарным магнетроном постоянного тока с легкосменной мишенью (рис. 1). Для равномерного осаждения металла на дисперсные носители был применен виброперемешиватель.



Рис. 1. Установка для нанесения частиц металла на углеродный носитель методом магнетронно-ионного распыления: *1* – магнетрон; *2* – нагреватель; *3* - камера технологическая; *4* – виброперемешиватель; *5* - окно стробоскопическое; *6* – термопара; *7* - углеродный носитель; *8* - поток частиц металла

Проделанный критический анализ предлагаемых устройств перемешивателя показал, что для данной задачи наиболее эффективными являются перемешиватели, в которых под действием вибрации создается псевдокипящий слой носителя. Для обеспечения перемешивания носителя в процессе напыления была изготовлена и вмонтирована в установку специальная приставка с чашей, в которую помещается порошок-носитель катализатора. Расстояние между платиновой мишенью и поверхностью углеродного порошка 60-65 мм. В чашу было загружено ~ 1,2 г порошка Vulcan XC-72. Напыление проводилось при вибрации чаши по вертикальной оси с частотой ~ 2-3 Гц и амплитудой порядка 0,5-1,0 мм с одновременным ее вращением вокруг этой оси со скоростью примерно 10 об/мин.

С использованием данной методики были синтезированы электрокатализаторы на носителе Vulcan XC-72 с содержанием металла 32-58 масс. % (табл. 1).

*Таблица 1.* Характеристики электрокатализаторов, синтезированных методом магнетронно-ионного распыления

№ п/п	Vulcan XC-72 (гидрофильный)	Vulcan XC-72 +10%F4 (гидрофобный)	Масса ката- лизатора, г	Содержание Pt, % *	Энергия разряда магнетрона, Вт	Напряжение смещения, В	Время нанесения, мин.
1	+		1,4	58	140	- 60	90
2	+		1,1	52	140	- 55	45
3	+		1,0	37	140	- 70	45
4		+	0,9	16	140	- 60	21
5		+	2,2	32	140	- 60	60

\* Содержание металла контролировалось по приросту массы обрабатываемого нанопорошка

#### 2.2. Потенциодинамические исследования синтезированных электрокатализаторов

граммы на порошковом дифрактометре ДРОН-3М (рис. 3).

Проведены потенциодинамические исследования синтезированного катализатора Pt37/Vulcan XC-72 (рис. 2). На основе данных потенциодинамики в соответствии с методикой, подробно описанной в [2], рассчитано значения удельной активной поверхности катализатора, которое составило 44  ${\rm m}^2/{\rm r}$ . Размер частиц электрокатализатора-металла, рассчитанный исходя из значения его удельной поверхности, составил 6,5 ± 0,6 нм (границы диапазона размеров частиц соответствуют сферической и квадратной форме наночастиц). В ходе дальнейшей оптимизации методики синтеза катализатора будут получены образцы с более развитой активной поверхностью и меньшим размером частиц.



Рис. 2. Потенциодинамические кривые для электродов на основе электрокатализатора Pt37/Vulcan XC-72 при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Площадь электрода 0,4 см<sup>2</sup>. Значения потенциала указаны относительно хлорсеребряного электрода сравнения

#### 2.3. Рентгенофазовый анализ

С целью контроля фазового состава полученного электрокатализатора были измерены рентгено-



Рис. 3. Дифрактограмма электрокатализатора Pt37/Vulcan XC-72

В результате рентгенофазового анализа был установлен однофазный состав катализатора (примесных фаз не выявлено). Значительное уширение пиков на дифрактограмме подтверждает сведения о нанометровом размере частиц платины.

#### 2.4. Электронная микроскопия

Анализ микрофотографий катализатора Pt37/Vulcan XC-72 позволяет сделать вывод о том, что наночастицы платины имеют мономодальное распределение размеров в диапазоне 6-7 нм. Из рис. 4 видно, что все платиновые частицы находится на поверхности носителя, ее заполнение произошло достаточно равномерно.

Синтезированный катализатор имеет размер частиц платины несколько больший, чем размер частиц коммерчески доступных (E-Tek, Johnson-Matthey) электрокатализаторов с содержанием Pt 40% масс. (3,5-3,9 нм [3]). Следовательно, необходимо проведение оптимизации методики синтеза катализатора с целью получения частиц меньшего размера.



Рис. 4. Микрофотография наночастиц платины на углеродном носителе Vulcan XC-72

#### 2.5. Изготовление и испытания МЭБ

Для оценки электрокаталитической активности синтезированных катализаторов были изготовлены и испытаны МЭБ. Испытания МЭБ проводились в составе электролизера воды и топливного элемента с ТПЭ. В силу особенностей каждой из этих электрохимических систем в данной работе были использованы либо исходные (гидрофильные) каталитические материалы, либо подвергнутые гидрофобизации фторопластом (см. табл. 1).

Анодная и катодная каталитические композиции наносились на мембрану методом распыления. В качестве анодного катализатора для электролизера использовался Ir (2,5 мг/см<sup>2</sup>), на катоде электролизера - Pt37/Vulcan XC-72. В топливном элементе на аноде и катоде был применен электрокатализатор Pt52/Vulcan XC-72, однако катодный катализатор не был гидрофобизирован фторопластом. В случае применения металлических черней в каталитической композиции входило 5% масс. протоннообменного полимера, при нанесении композиции на основе Pt/Vulcan XC-72 в нее добавлялось 15 % масс. полимера. Каталитические композиции подвергали ультразвуковой гомогенизации с частотой 22-25 кГц в течение 2-3 мин и распыляли с промежуточной сушкой слоев.

Формирование МЭБ осуществлялось методом горячего прессования ТПЭ-мембраны с нанесенными на обе ее стороны каталитическими композициями и газодиффузионных электродов при температуре 120 °С и давлении 50 кг/см<sup>2</sup> в течение 5 мин.

В качестве газодиффузионных электродов электролизера использовались пластины из пористого титана (толщина около 1 мм, пористость 37 %), в топливном элементе применена углеродная бумага марки Sigracet 10bb с микропористым подслоем (толщина 0.42 мм, пористость 84 %). Сравнение данных испытаний МЭБ проводилось с данными испытаний МЭБ, изготовленных на основе катализаторов, синтезированных химическими методами и максимально близких по составу к полученным нами катализаторам.

В целом полученные вольт-амперные характеристики систем с ТПЭ (рис. 5 и 6) сравнимы с полученными ранее данными для систем на основе электрокатализаторов, синтезированных химическими методами. Например, характеристики электролиза воды близки к данным, полученным для катализатора Pt40/Vulcan XC-72, синтезированного химическим методом.



Рис. 5. Вольт-амперные характеристики МЭБ в составе электролизера воды

Из графика видно, что в нашем случае ВАХ немного хуже, это можно объяснить меньшей массовой долей платины в полученном катализаторе и почти в 2 раза большим размером частиц платины на носителе. Последующее проведение оптимизации нового метода синтеза катализаторов позволит добиться уменьшения размера частиц платины и, как следствие, улучшить характеристики работы электрохимических систем с ТПЭ.

В режиме топливного элемента данные, представленные на рис. 6, сравнивались с данными для аналогичной мембраны и катализатора Pt40/Vulcan XC-72, гидрофобизированного фторопластом.



Рис. 6. Вольт-амперные характеристики МЭБ в составе топливного элемента

Различия в ВАХ, приведенных на рис. 6, связаны, в первую очередь, с отсутствием гидрофобизирующей добавки фторопласта в полученном нами катализаторе, что в значительной степени повлияло на ВАХ работы топливного элемента.

#### 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, совокупность результатов микроструктурных и электрохимических исследований синтезированных нанокатализаторов, а также исследований вольт-амперных характеристик МЭБ на их основе в составе систем с ТПЭ, позволяет говорить о перспективности разработанного и примененного в данной работе метода синтеза электрокатализаторов, а также необходимости его дальнейшей оптимизации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ralph T.R., Hogarth M.P. // Platinum Metals Review. 2002. V. 46. P. 3.

2. Grigoriev S.A., Millet P., Fateev V.N. // Journal of Power Sources. 2008. V. 177. P. 281.

3. Kim H., Park J.-N., Lee W.-H. // Catalysis Today. 2003. V. 87. P. 237.

### Н.В. Горшков, А.М. Михайлова, В.В. Родионов

Саратовский государственный технический университет, Россия

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОЯЧЕЕЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЁРА ВОДОРОДА ДЛЯ АКТИВАЦИИ ТОПЛИВОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ ДВС АВТОМОБИЛЯ

### АННОТАЦИЯ

В настоящее время большой интерес представляют системы с подачей малых количеств водорода, которые возможно получать с использованием автономных источников водорода, например на базе электролизёров. Добавки водорода в топливно-воздушную смесь позволяют значительно снизить токсичность отработавших газов ДВС при сохранении мощности и экономичности.

Предлагается установить многоячеечный электролизёр в ДВС. Это позволит упростить конструкции электролизёра и снизит затраты на установку дополнительных деталей. В данном способе предлагается разлагать воду, находящуюся в воздухе, дополнительно увлажняя его. Электролитом будет служить композит, обладающий ионной проводимостью. Электроды выполнены в виде сетки из никеля.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес представляют системы с подачей малых количеств водорода, которые возможно получать с использованием автономных источников водорода, например на базе электролизёров. Добавки водорода в топливновоздушную смесь позволяют значительно снизить токсичность отработавших газов ДВС при сохранении мощности и экономичности.

Современные ДВС обладают рядом отрицательных характеристик:

- низким КПД;
- высокой токсичностью выхлопных газов;
- высоким расходом топлива.

Для улучшения выше указанных характеристик используется такое инженерное решение, как активация топливо - воздушного заряда. В качестве активатора могут использоваться керосин, биотопливо, спирты, водород и др. Для реализации этого решения на автомобиль устанавливается дополнительная система подачи активатора в ДВС. Эта система должна содержать:

• источник – дополнительную ёмкость (жидкий активатор), баллоны (газообразный активатор), синтез-установку (электролизёр водорода, генератор синтез-газа);

• систему контроля подачи активатора;

• источник электроэнергии (возможен вариант питания от бортовой сети автомобиля);

• патрубки.

Водород, как моторное топливо, обладает рядом несомненных преимуществ, позволяющих использовать его в качестве добавки, инициирующей процессы воспламенения и горения топливовоздушной смеси.

Также неоспоримыми достоинствами этого топлива являются относительная экологическая безопасность его использования, приемлемость для тепловых двигателей без существенного изменения их конструкции, высокая калорийность, возможность долговременного хранения, нетоксичность. Стоимость эквивалентного количества водорода (0,66-1,2 \$/кг [6] значительно ниже, чем углеводородного топлива, а доля вредных выбросов в атмосферу с выпускными газами двигателей снижается пропорционально увеличению доли водорода в основной массе топлива.

#### 2. АКТИВАЦИЯ ТОПЛИВОВОЗДУШНОГО ЗАРЯДА ВОДОРОДОМ

#### 2.1. Существующие разработки

Применение водорода в любых количествах приводит к улучшению процесса сгорания топлива и, как следствие, к улучшению его эксплуатационных характеристик.

Низшая теплотворная способность водорода равна 120 МДж/кг и примерно в три раза больше, чем у бензина и дизельного топлива.

Проблемы применения водорода в качестве топлива автомобильных ДВС связаны с безопасным и эффективным хранением его на борту автомобиля, стоимостью производства и инфраструктуры водорода [1].

Добавки водорода в топливно-воздушную смесь позволяют значительно снизить токсичность отработавших газов ДВС при сохранении потребительских качеств автомобиля (безопасности, экономичности, мощности).

Незначительные добавки водорода в смеси углеводородов с воздухом расширяют концентрационные пределы воспламенения и распространения пламени [2].

Добавка водорода с принятыми условностями рассматривается как увеличение доли водорода в элементарном составе бензина, а влияние водорода связывается с зависимостью скорости распространения пламени от концентрации атомарного водорода в смеси.

#### 2.2. Установка электролизёра непосредственно в ДВС

В последнее время появились разработки системы порционной подачи водорода, генерируемого элек-

тролизёром, на борту автомобиля. При такой комплектации возникает ряд инженерных задач, связанных с размещением на борту конструктивных элементов, входящих в систему подачи водорода (накопительная ёмкость, электролизер, блок питания и управления)[3].

В описании к патенту [4] изложен принцип работы четырехтактного двигателя внутреннего сгорания (рис. 1), который работает следующим образом. Для пуска двигателя в работу включением зажигания на электроды 9 и 10 электролизера 8 от бортового аккумулятора 11 подают электрический ток и стартером раскручивают вал двигателя. Поршень 2 в цилиндре 1 с жидкостным охлаждением на такте впуска перемещается к НМТ, создает разрежение и через открытый впускной клапан 5 засасывает цикловую порцию обедненной топливовоздушной смеси, приготовленную карбюратором и состоящую из атмосферного воздуха, бензина и естественным путем присутствующей в воздухе и в бензине воды, или специально введенного в смесь форсункой электролита, например водного раствора едкого калия. В процессе приготовления и подачи в цилиндр 1 топливовоздушной смеси вода за счет ударной, термической, кавитационной диссоциации ионизируется и становится электропроводной. Поступившая в цилиндр 1 ионизированная топливовоздушная смесь и продукты рабочего процесса (полученные затем в цилиндре *1*) свободно проходят в прямом и обратного направлении через электролизер 8 с электродами 9 и 10. При прохождении постоянного тока ионизированная вода или распыленный электролит разлагаются на водород и кислород, чем и обогащается рабочая смесь прямо в цилиндре 1. Полученная таким образом обогащенная водородом и кислородом рабочая смесь перемещением поршня 2 к ВМТ на такте сжатия сжимается. В остальном работа данного двигателя принципиально не отличается от стандартных четырёхтактных ЛВС.



Рис. 1. Четырехтактный двигатель внутреннего сгорания[4]

Данная конструкция обладает рядом недостатков:

• при высокой скорости течения воздуха сетчатый электрод электролизёра будет препятствовать смесеобразованию;

• материал электродов будет нагреваться и покрываться продуктами сгорания топлива, так как в

нём присутствуют примеси, что приведёт к снижению выхода водорода;

• представленное размещение электродов невозможно исполнить на большинстве современных ДВС.

Но идея и принцип могут быть реализованы в других конструкциях, например, в системе питания четырёхтактного инжекторного ДВС. Предлагается установить электролизёр 12 (рис. 2) во впускной коллектор между дроссельной заслонкой 5 и впускным клапаном. Это позволит избежать нагрузок на элементы конструкции электролизёра и снизит затраты на установку дополнительных деталей.



Рис. 2. Система питания четырёхтактного инжекторного ДВС [5]

В данном способе предлагается разлагать воду, находящуюся в воздухе, дополнительно увлажняя его. Электролитом будут служить композит, обладающий ионной проводимостью. Электроды выполнены в виде сетки из никеля.

Массу выделившегося водорода можно оценить по закону Фарадея:

$$\mathbf{m} = \mathbf{k}_{\mathfrak{H}} \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{t} \cdot \boldsymbol{\eta}, \tag{1}$$

где  $k_{\mathfrak{H}} = \frac{m_{\mathfrak{H}}}{F}$  - электрохимический эквивалент

вещества;  $\eta \equiv B_i - выход по току.$ 

Сложность заключается в определении выхода по току, который рассчитывается после экспериментальных испытаний.

#### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на сложности и технические риски, разработка способа активации топливовоздушного заряда водородом является перспективной и актуальной задачей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Ивашин П.В., Коломинец П.В., Смоленский В.В., Шайкин А.П. Добавка водорода в топливо-воздушную смесь ДВС, скорость распространения, электропроводимость пламени и токсичность отработавших газов// Международный симпозиум по водородной энергетике 2005: Материалы Межд. Конф. Москва.: МЭИ, 2005. С. 152-155.

- 2. **Мищенко А. И.** Применение водорода для автомобильных двигателей. Киев: Наукова думка, 1984.
- Применение водорода на автомобильном транспорте: перспективы на российском рынке / А.Ю. Раменский, П.Б. Шелищ, С.И. Нефедкин и др. // Международный симпозиум по водородной энергетике 2005: Материалы Межд. Конф. Москва.: МЭИ, 2005. С. 169-174.
- 4. А.С.№ 2 299 340, МКИ F02B 47/04, Автор Весенгириев Михаил Иванович, ЧЕТЫРЕХТАКТНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ

ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ, Опубликовано 20.05.2007. Бюллетень № 14, 4 стр.

- Бахламов В.К. Автомобили: Учебник для студентов высшего проф. образования// В.К. Вахламов, М.Г. Шатров, А.А. Юрчевский – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 816с.
- 6. **Тарасов Б.Т., Лотоцкий М.В.** Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Российский химический журнал. 2006. Т. L. № 6.
М.С. Дуля, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

# ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ И КОМПОЗИЦИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

#### АННОТАЦИЯ

Механическая активация гидрида алюминия приводит к снижению термической стабильности AlH<sub>3</sub> (T<sub>deg</sub>: 180 → 140 °С), но вызывает небольшую аморфизацию материала и сопровождается частичным разложением гидрида. Ранее нами было установлено, что добавка в процессе помола графитового компонента препятствует разложению AlH<sub>3</sub>, не оказывает влияния на механизм процесса, значительно понижая при этом энергетический порог реакции. Методами термического анализа, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа были исследованы профили ДСК при нагреве в аргоне композиций на основе гидрида алюминия, получаемых при механохимической обработке в планетарной шаровой мельнице с металлсодержащими добавками, а также их фазовый состав и морфология. Добавка TiH<sub>19</sub> катализирует процесс разложения AlH<sub>3</sub> непосредственно в ходе помола, а допирование гидридом ванадия незначительно влияет на термическую стабильность AlH<sub>3</sub>, сохраняя высокое весовое содержание водорода в композите (7.0-7.5 масс. %).

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Гидрид алюминия AlH<sub>3</sub> обладает одним из самых высоких весовых (10 %) и объемных (1.47 г/см<sup>3</sup>) содержаний водорода, но его термическая стабильность сильно зависит от способа получения и степени очистки.

Для снижения термической стабильности гидрида алюминия его можно модифицировать посредством механоактивации (м/а) и допированием гидридами легких металлов, например LiH, NaH и KH [1], при обработке в планетарной шаровой мельнице. При этом начало разложения фазы гидрида алюминия в композициях смещается в сторону более низких температур (125–135 °C), а весовое содержание водорода в данных материалах остается все еще высоким (более 7 масс. %).

Однако механизм влияния такого рода добавок и поиск состава композиций на основе гидрида алюминия с пониженной термической стабильностью требуют дальнейших исследований. В данной работе мы изучали особенности разложения гидрида алюминия как индивидуального соединения, так и в его композициях с титан- и ванадийсодержащими добавками после механохимической обработки.

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гидрид алюминия, приготовленный хлоралюмогидридным способом из эфиратного раствора по методу Шлезингера [2]. Полученный однофазный гидрид алюминия имел кристаллическую модификацию α-AlH<sub>3</sub> с параметрами решетки a = 4.457Å, c = 11.786Å, что соответствует литературным данным [2]. По результатам химического анализа гидрид содержит менее 0.01 масс. % СІ. Механохимическая обработка осуществлялась в планетарной шаровой мельнице Fritsch «Pulverisette 6» в атмосфере водорода и аргона. Получаемые материалы исследовались с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ARL X'TRA TERMO), сканирующей электронной микроскопии (микроскоп JEOL JEM-100 CX) и термического анализа (установка STA 409 Luxx компании Netzsch). Регистрация как ДСК кривых, так и кривых потери веса (ТГ) осуществлялась при скорости нагрева 10 град/мин в потоке аргона. Соединения, используемые в качестве добавок (TiH<sub>1.9</sub>, VH<sub>x</sub>), были охарактеризованы методами термического, рентгенофазового и элементного анализов. В качестве углеродного компонента использовали графит (99.99 %) марки СЭУ. Удельную поверхность определяли по методу БЭТ на анализаторе сорбции газов Auvtosorb-1C.

Характер термодесорбционных спектров (ТДС) водорода из исходного гидрида алюминия и композиций определяли по оригинальной методике падения вакуума (турбомолекулярный насос Alcatel с вакуумметрическим датчиком давления, глубина вакуума достигала 10<sup>-7</sup> мм рт. ст.) в замкнутом объеме при линейном нагреве до 250 °С. Масса навески образца составляла 300–500 мг. Скорость нагрева была выбрана 0.5 град/мин. Управляющая термопара находилась непосредственно в реакционной зоне.

# 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Механическая активация гидрида алюминия

При механической активации в различных условиях помола AlH<sub>3</sub> частично разлагается, а оставшийся гидрид становится менее устойчивым. Так, при времени обработки 5–90 мин (250 об/мин, среда Ar/H<sub>2</sub>, масса образца:масса шаров = 1:64) количество оставшейся фазы AlH<sub>3</sub> составляет 25 масс. %, а температура разложения – 134 °C, в то время как исходный AlH<sub>3</sub> с содержанием 9.9 масс. % водорода (99% AlH<sub>3</sub>) имеет максимум температуры разложения при 178 °C [3].

Удельные поверхности исходного гидрида алюминия и образцов после м/а сильно отличаются и зависят от подготовки пробы, условий механической активации (атмосфера размола, продолжительность). Для синтезированного AlH<sub>3</sub> величина удельной поверхности невысока и составляет 0.4 м<sup>2</sup>/г. После разложения исходного гидрида в инертной атмосфере при нагревании до 200 °С удельная поверхность возрастает до 1.5 м<sup>2</sup>/г, характеризуя более развитую поверхность Al. образующегося без контакта с атмосферой воздуха. После м/а в атмосфере Ar (30 мин, 250 об/мин, 60:1) удельная поверхность составляет 19.0 м<sup>2</sup>/г, в то время как после м/а в атмосфере Н<sub>2</sub> (23 атм, 30 мин, 250 об/мин, 60:1) удельная поверхность возрастает до 48.0 м<sup>2</sup>/г, а частицы алюминия после разложения такого образца обладают поверхностью в 89.0 м<sup>2</sup>/г. Распределение пор по размерам незначительно меняется при различных способах размола и имеет пик распределения по порам в диапазоне 100-200 Å. Изотермы адсорбции представлены на рис. 1, в табл. 1 удельная поверхность и размеры пор различных образцов AlH<sub>3</sub>.



Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на AIH<sub>3</sub> до и после механохимической обработки

*Таблица 1.* Удельная поверхность и размеры пор различных образцов AlH<sub>3</sub>

Образец	S, м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , мл/г	R <sub>πop</sub> , Å
AlH <sub>3</sub>	0.41	0.03	138.7
Al_200°C	1.53	0.016	204.9
AlH <sub>3</sub> _м/a_Ar	19.0	0.089	93.2
АІН <sub>3_м/а_Н2_</sub> 23 атм	47.8	0.27	114.4
Al_200°C (H <sub>2</sub> )	89.4	0.45	100

# 3.2. Особенности спектров термодесорбции водорода для АІН<sub>3</sub> после м/а в различных условиях

Спектры термодесорбции водорода регистрировали при низкой скорости нагрева (0.5 град/мин), оперируя литературными предпосылками о возможности выявить при таких скоростях особый характер кривых выделения.

Для образцов гидрида алюминия AlH<sub>3</sub> после механохимической обработки в атмосфере аргона и водорода отчетливо выявляется отличие в термической стабильности и скорости выделения водорода из материала. Гидрид алюминия, обработанный под повышенным давлением H<sub>2</sub> (23 атм), начинает разлагаться при пониженной температуре (~160 °C) и характеризуется кривой, отвечающей большему количеству выделяющегося водорода (~9.9 масс. %) (рис. 2, 3).



Рис. 2. ДСК-ТГ кривая разложения гидрида алюминия после м/а под давлением водорода 23 атм (30 мин, 250 об/мин, 60:1)



Рис. 3. ТДС AlH<sub>3</sub> и образцов после м/а (Ar, 30 мин, 250 об/мин, 60:1) и м/а под давлением водорода (23 атм, 30 мин, 250 об/мин, 60:1)

#### 3.3. Влияние титансодержащих добавок на термическую стабильность гидрида алюминия

При механохимической обработке смеси гидрида алюминия с добавками ТіН<sub>19</sub> (5-20 мол. %) стабильность AlH<sub>3</sub> сильно снижается. Гидрид титана катализирует процесс разложения алана непосредственно в мелющем стакане даже при малых энергиях механической активации (5-30 мин, 150-200 об/мин, аргон). Так, после механохимической обработки в композите (по данным ТГ анализа) отсутствует гидрид алюминия, при этом температура дегидрирования гидрида титана становится меньше, чем исходного TiH<sub>1.9</sub>. Для более подробного изучения особенностей влияния Ті-содержащих соединений на термическую устойчивость были подробно проанализированы ТДС гидрида алюминия в смесях с металлическим титаном (Aldrich, -325 mesh), оксидом титана (IV) (Aldrich, 99.8 масс. %) и гидридом титана (TiH<sub>1.9</sub>). Выявлены различия в степени смещения температуры начала выделения водорода и форме кривой ТДС. Так, раздвоение в ходе кривой ТДС происходит только для композиций с 10 масс. % ТіО<sub>2</sub> и ТіН<sub>19</sub>. Добавка гидрида титана в такой композиции существенно больше дестабилизирует гидрид алюминия и смещает температуру начала разложения фазы AlH<sub>3</sub> вплоть до комнатной температуры, что хорошо согласуется с предварительными результатами ТГ исследования [3]. Добавка металлического титана смещает температуру газовыделения незначительно и сопоставимо с подобным действием TiO<sub>2</sub>, однако профиль ТДС в таком случае не имеет двойного пика (рис. 4).



Рис. 4. ТДС композиции AlH<sub>3</sub>+TiH<sub>1.9</sub> после м/а в сравнении с ТДС композиций AlH<sub>3</sub> с другими Ti-содержащими добавками

Обработка водородом при высоких давлениях предварительно дегидрированных композиций AlH<sub>3</sub> с гидридом титана (5–20 масс. %) не приводит к образованию заметных количеств фазы гидрида алюминия. Такое поведение может быть связано с повышенной реакционной способностью микроструктурированного раствора Al-Ti, распределенно-го по поверхности композита.

#### 3.4. Влияние добавки гидрида ванадия на термическую стабильность гидрида алюминия

Добавки к AlH<sub>3</sub> гидрида ванадия оказывают совершенно противоположный эффект. Соответствующие композиты, получаемые при помоле смесей алана и моногидрида ванадия в количестве 5– 20 мол. % (5–30 мин, 150–200 об./мин, Ar), содержат наряду с фазами гидридов алюминия и ванадия лишь незначительное количество металлического алюминия, образующегося при механической активации. Температура разложения композита близка к температуре разложения AlH<sub>3</sub> после механической активации в тех же условиях (рис. 5). Таким образом, гидрид ванадия не влияет на термическую стабильность AlH<sub>3</sub>, сохраняя высокое весовое содержание водорода в композите (7.0–7.5 масс. %).



Рис. 5. ТДС композиции  $AlH_3+VH_x$  после м/а в сравнении с ТДС  $AlH_3$  после м/а

Таким образом, в результате исследований выявлены закономерности влияния механообработки на термическую стабильность гидрида алюминия. Показано, что повышение давления водорода в ходе размола приводит к снижению термической стабильности AlH<sub>3</sub> с сохранением высокого весового содержания водорода.

Установлено, что механохимическая обработка гидрида алюминия с титансодержащими добавками резко уменьшает стабильность алана и способствует разложению гидрида. Характер выделения водорода из композиций с добавками металлического титана, его оксида и гидрида различается; наиболее дестабилизирующее действие оказывает добавка гидрида титана.

Установленное различие между влиянием гидридов титана и ванадия на термическую устойчивость гидрида алюминия очень интересно, если принять во внимание тот факт, что допирование как титаном, так и ванадием катализирует и изменяет характер гидрирования/дегидрирования алюмогидридов лития и магния [4] и MgH<sub>2</sub> [5].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sandrock G., et al. Alkali metal hydride doping of α-AlH<sub>3</sub> for enhanced H<sub>2</sub> desorption kinetics // J. Alloys and Comp. 2006. V. 421. No. 1–2. P. 185–189.
- Konovalov S.K, Bulychev B.M. The P,T-state diagram and solid phase synthesis of aluminum hydride // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 172–175.
- Дуля М.С., Фокин В.Н., Тарасов Б.П. Термическая стабильность AlH<sub>3</sub>, допированного гидридами и амидами металлов при механохимической обработке // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 9. С. 25–29.
- Kircher O., Fichtner M. Kinetic studies of the decomposition of NaAlH<sub>4</sub> doped with a Ti-based catalyst // J. Alloys Comp. 2005. V. 404–406. P. 339–342.
- Liang G., Huot J., Boily S., Schulz R. Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled MgH+5at.% V nanocomposite // J. Alloys and Comp. 2000. V. 305. P. 239–245.

# Зайцева А.А.

Московский энергетический институт (технический университет), Россия

# ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ОСНОВЕ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ТВЕРДООКСИДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ, РАБОТАЮЩИЕ НА ДРЕВЕСИНЕ И ОТХОДАХ ДЕРЕВООБРАБОТКИ

#### АННОТАЦИЯ

В докладе исследована работа энергоустановки (ЭУ) на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), в которой могут быть использованы отходы лесной и деревообрабатывающей промышленности. Приведено описание схемы газификации древесных отходов. Как показали расчеты, КПД ЭУ на основе ТОТЭ, использующей в качестве топлива продукты газификации опилок, может достигать 50 %.

#### введение

Энергетика и транспорт в настоящее время имеют ряд серьезных проблем и прежде всего сырьевых и экологических. Основная цель развития водородных технологий это снижение зависимости от существующих энергоносителей - нефти и газа, составляющих сегодня основу российской экономики. В России отходы лесной и деревообрабатывающей промышленности либо не используются, либо используются неэффективно. Автором исследованы энергоустановки на основе ТОТЭ, в которых могут быть использованы эти отходы. Имеется несколько схем газификации древесных отходов. Как показали исследования, для получения газов с высоким содержанием водорода наиболее целесообразно при-

менять пароводяную или углекислотную конверсию, использование высокопотенциального тепла, генерируемого ТОТЭ. Как показали расчеты, КПД ЭУ на основе ТОТЭ, работающей на опилках может достигать 50 %.

#### 1. ВЫБОР ИСХОДНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Древесина – продукт биологического (растительного) происхождения, представляющий сложный комплекс как в анатомическом, так и в химическом отношении (рис. 1).

Древесина примерно на 99 % состоит из органических веществ. Минеральные вещества составляют обычно очень небольшую часть – до 1 % [1].

Элементный состав органической части древесинного вещества у различных древесных пород практически одинаков:

- углерод 49...50 %;
- кислород 43...44 %;
- водород 6 %;
- · азот 0,1…0,3 %

по отношению к массе абсолютно сухой древесины [1].



Рис. 1. Схема химического состава древесины



Рис. 2. Схема газификатора с «кипящим» слоем

#### 3. ГАЗИФИКАЦИЯ

Есть несколько технологий газификации: в неподвижном слое, в кипящем слое. Основная реакция, по которой проходит процесс:

 $C_xH_vO_z + H_2O + O_2 = CO + H_2.$ 

Газификаторы в зависимости от характера дутья разделяются на воздушные (воздушное дутье), водяные (паровое дутье), смешанные (воздушное и паровое дутье), парокислородные (паровое и кислородное дутье) [2]. На рис. 2 изображена схема «бескислородной» газификации в кипящем слое.

Газификатор представляет собой вертикальный цилиндрический (шахтный) аппарат. футерованный изнутри огнеупорным кирпичом. В низу газификатора расположена колосниковая решетка с движущимся гребком для распределения дутья, она же служит для непрерывного удаления из газификатора зольных частиц. После подсушки сортировки сухая щепа поступает в бункер газификатора, откуда шнеком она подается в низ шахты газификатора. Пар подаётся через фурмы газификатора, расположенные под колосниковой решеткой. Это дутье и создает «кипящий» слой щепы, который занимает около 1/3 объема газификатора. Несколько выше «кипящего» слоя топлива подается вторичное дутье для газификации уносимой в верх газогенератора дисперсной пыли [3]. Температура газификации держится в пределах 800-850 °C. В газификаторе проводится паровая бескислородная газификация.

Зная процентный состав дерева и используя формулу молекулы целлюлозы, можно составить приблизительную формулу молекулы дерева C<sub>x</sub>H<sub>v</sub>O<sub>z</sub>. Принимая, что в древесине содержится приблизительно 70 % циллюлозы и 30 % лигнина, рассчитаем молекулярную формулу дерева.

Элементный состав органической части сухой древесины: углерода – 50 %; кислорода – 44 %; водорода – 6 % [1]; пренебрегая азотом и неорганическими компонентами, можно предложить следующую усредненную формулу древесины:  $C_{21}H_{30}O_{15}$ .

Рассмотрим различные виды получения синтезгаза из древесных опилок.

Горение:

$$C_{21}H_{30}O_{15} + 21O_2 = 21CO_2 + 15H_2O.$$

Парциальное окисление:

$$C_{21}H_{30}O_{15} + 13,5O_2 = 21CO_2 + 15H_2.$$

Паровая конверсия:

 $C_{21}H_{30}O_{15} + 6H_2O_r = 21CO + 21H_2.$ 

Паро-воздушная газификация:

 $C_{21}H_{30}O_{15}+H_2O+13O_2 = 21CO_2 + 16H_2.$ 

Исходя из уравнений реакций, написанных выше, выберем паровую газификацию опилок, помимо большого процента содержания  $H_2$  в газе, использование пара обеспечивает отсутствие азота и малый процент смоляных примесей в пиролизном газе, а также его относительно высокую теплотворную способность.

# 4. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ

Схема ЭУ, работающей на опилках приведена на рис. 3.



Рис. 3. Схема ЭУ, работающей на опилках: 1 – сушка щепы; 2 – сортировщик щепы; 3 – газификатор; 4 – теплообменник для подогрева воздуха / синтез-газа; 5 – фильтр; 6 – вихревой скруббер, предназначенный для «мокрой» очистки газа; 7 – электрохимиический генератор; 8 – подача воздуха; 9 – вентилятор для подачи воздуха; 10 – дожигатель водорода; 11, 12 – теплообменник

На начальной стадии топливо подсушивается и сортируется, после чего подается в газификатор. В процессе газификации древесная биомасса нагревается до температуры 850 °С, при подаче пара. Полученный газ (состоящий из СО, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>, и др.) отделяется и охлаждается, отдавая тепло для подогрева воздуха перед электрохимическим генератором (ЭХГ). От остатков пыли газ очищается тканевым фильтром, а далее в скрубберах он дополнительно очищается от смол, аммиака и кислотных компонентов (аппарат улавливает как твердые частицы, так и газообразные примеси (SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S и др.)). В качестве орошаемой жидкости обычно используется вода. Закручиваемый в завихрителе газ вовлекает во вращательное движение жидкость, образуя вращающийся газожидкостный слой. В основу работы аппаратов положен принцип удержания барботажного слоя центробежными силами, которые на порядок больше гравитационных, что позволяет значительно увеличить скорость газа в слое. При работе аппарата, газожидкостная смесь натекает на стенку корпуса, при этом жидкость стекает по стенке вниз в поддон и далее в бак для отстоя, а очищенный воздух через патрубок вентилятором выбрасывается в атмосферу. После этого очищенный газ подается в теплообменник, где нагревается до температуры 400 °С. Далее синтез-газ поступает в ЭХГ, где происходит электрохимическая реакция и выработка электроэнергии.

Окислитель – кислород воздуха после фильтра подается в теплообменник, где нагревается синтез- газом, отходящим из газификатора до температуры 350 °C, далее горячий воздух догревается отходящим из ТЭ паром до 600 °C и поступает в катодные камеры топливного элемента. Отходящие из топливного элемента газы, содержащие кислород и некоторое количество непрореагировавших горючих газов и других компонентов, поступают в теплообменник для нагрева синтез-газа после очистки. Постоянный ток, генерируемый в топливном элементе, с помощью инвертора превращается в переменный. Электростанция имеет и другие устройства: систему запуска и автоматики, противопожарное оборудование и т.д. Примерно 15 % водорода в ТЭ не используется и уходит вместе с отходящими газами.

В табл. 1 представлен рассчитанный тепловой баланс ЭУ.

Таким образом, суммарная генерация теплоты в ТЭ при охлаждении продуктов конверсии 7,6 Мдж/моль, что несколько выше потребления, если не учитывать потери теплоты.

Таблица 1 Тепловой баланс ЭУ

Расход теплоты		Количество образовавшейся теплоты		
Нужды	Количество теплоты, Q, Мдж/моль древесины	Источник	Количество теплоты, Q, МДж/моль древесины	
Испарение воды	1,19	ТЭ	4,5	
Подогрев пара	0,68	Тепло, отдавае- мое синтез-газом, при нагреве воздуха	1,5	
Подогрев воздуха	4,70	Дожигание водорода	1 ,6	
Подогрев синтез- газа	0,994	_	-	
Общие затраты тепла	7,5	Общее количе- ство образо- вавшегося тепла	7,6	

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердооксидные ТЭ в совокупности с пиролизными установками могут занять достойное место в энергетической нише. КПД таких ЭУ может достигать 50 %. Это экологически чистый способ производства электроэнергии.

На данном этапе развития энергия, вырабатываемая на ЭЭУ, в несколько раз дороже энергии, вырабатываемой традиционными электростанциями. Но в связи с все большим ужесточением экологических норм и правил, можно ожидать можно ожидать, что такие ЭУ станут конкурентоспособными.

Может оказаться перспективным использовать подобные ЭЭУ в труднодоступных местностях, где нет централизованного энергоснабжения, к примеру, в тайге, на предприятиях лесоперерабатывающей промышленности.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент ЭУ – энергоустановка

ЭЭУ – электрохимическая энергоустановка

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Азаров В.И., Буров А.И., Оболенская А.В. Химия древисины и синтетических полимеров. Санкт-Петербург. 1999.
- 2. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М.: Издательство МЭИ, 2005. 280 с.
- Свирская С.Н, Трубников И.Л. Химическая переработка твердого топлива и перспективы получения жидких углеводородов из биомассы: учебное пособие. Ростов-на-Дону, 2008. 35с.
- 4. Цветков Ф.Ф., Григорьев Б.А. Тепломассообмен // Издательство МЭИ, 2005. 550 с.
- Цивенкова Н.М., Самылин А.А. // Леспроминформ. № 8 (30). Раздел Техника и технологии. Вологда, 2007.
- Цивенкова Н.М., Самылин А.А. // Леспроминновации 5 (7). Санкт-Петербург: Издательский Дом Торговли и промышленности, 2006.
- Создание высокотемпературных электрохимических устройств для преобразования тепловой энергии в химическую (водород), а химической в электрическую» //техническое предложение// РНЦ «Курчатовский Институт». НПО «Луч». ОКБМ им Африкантова. М., 2005. С. 69.

Н.Н. Кабалина, А.В. Ладовский

Московский энергетический институт (технический университет), Россия

# ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ РТІR-ЧЕРНИ ДЛЯ ОБРАТИМОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

#### АННОТАЦИЯ

Определены величины удельной площади поверхности катализаторов. Исследовано влияние состава биметаллического катализатора, массового соотношения связующее – катализатор, содержания катализатора на электроде на электрохимические характеристики в реакциях окисления водорода и воды с выделением кислорода.

# 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время цивилизация находится в сильной зависимости от потребления ископаемых энергоресурсов, количество которых уменьшается с каждым днем. Их сжигание приводит к загрязнению окружающей среды, а распределение полезных ископаемых по Земле неравномерно. Одним из путей для решения энергетической и сырьевой проблемы стало использование возобновляемых источников энергии, таких как солнечная энергия, энергия ветра и других. Широкому распространению этих источников препятствует неравномерность во времени выработки энергии и, следовательно, необходимость запаса ее в системах хранения. В качестве системы хранения могут быть использованы аккумуляторы. Однако их стоимость резко возрастает с увеличением их емкости. Альтернативой этому может служить хранение энергии в виде водорода. Тогда в качестве системы хранения можно использовать обратимый топливный элемент (ОТЭ), представляющий собой устройство, которое может работать как в режиме электролизера, вырабатывая водород и кислород, так и в режиме ТЭ, вырабатывая электричество [1]. На аноде ОТЭ при работе в режиме электролизера происходит окисление воды с выделением кислорода, а в режиме топливного элемента - окисление водорода. На катоде при работе в режиме электролизера происходит выделение водорода, а в режиме ТЭ – восстановление кислорода. Согласно литературным данным, наиболее перспективными катализаторами этих процессов являются биметаллические системы на основе Pt и Ir. В этом случае платина служит катализатором окисления водорода, восстановления кислорода и выделения водорода, а иридий уменьшает перенапряжение выделения кислорода [2].

Исследованы электрокаталитические свойства Pt и Ir черней, промышленного катализатора Pt (Aldrich) и бинарных систем на основе Pt Aldrich и Ir с массовым соотношением компонентов 25:75, 50:50, 75:25 в реакциях окисления водорода и воды с выделением кислорода. Оптимизирован состав биметаллического катализатора.

#### 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 2.1. Типы модельных электродов

Модельный («плавающий») газодиффузионный электрод использовали для получения поляризационных кривых. Электрод представлял собой квадратную матрицу из графитовой гидрофобизированной бумаги Тогау площадью 1 см<sup>2</sup>, на которую тонким слоем наносили 100 мкг катализатора со связующим. При проведении измерений электрод касался раствора электролита.

Вращающийся дисковый электрод (ВДЭ), выполненный из стеклоуглерода, был использован для получения кривых заряжения и поляризационных кривых окисления водорода на дисперсных катализаторах в строго определенном гидродинамическом режиме. В данной работе на дисковый стеклоуглеродный электрод наносили 100 мкг/см<sup>2</sup> катализатора с 5 мас.% нафиона. К навеске катализатора (2 мг) приливали 500 мкл этилового спирта и необходимое количество 5%-ного раствора нафиона. Смесь подвергали ультразвуковой гомогенизации в течение 30 мин. Аликвоту полученной смеси наносили на предварительно очищенный и отполированный на фильтровальной бумаге (синяя лента) электрод.

#### 2.2. Методы электрохимических измерений

Определение удельной поверхности катализаторов проводили двумя методами: по величине адсорбции водорода и по количеству адсорбированного СО. Измерение кривых заряжения проводили с тонкими слоями катализаторов, нанесенными на дисковый электрод при скорости наложения потенциала 50 мВ/с. Адсорбцию водорода измеряли в атмосфере аргона. Для измерения поверхности по адсорбции СО раствор, в котором находился электрод, продували оксидом углерода в течение 20 мин, а затем аргоном в течение 15 мин, после чего записывали І,Е-кривую от 0 до 1,2 В. При расчете величины поверхности принимали, что при монослойном заполнении дисперсной платины водородом на его десорбцию расходуется 0,21 мКл/см<sup>2</sup>, а в случае CO – 0,42 мКл/см<sup>2</sup>.

Измерение активности проводили с тонкими слоями катализаторов, которые были нанесены на поверхность вращающегося дискового и плавающе-

го электрода. Перед проведением электрохимических измерений раствор продувался в течение 30 мин инертным газом. Область потенциалов, в которой записывались поляризационные кривые в реакции окисления водорода, составила от стационарного потенциала и на 0,2 – 0,4 В в анодную сторону, раствор непрерывно продувался водородом, полученным путем электролиза дистиллированной воды. Скорость развертки потенциала составила 1 мВ/с. Поляризационные кривые окисления воды с выделением кислорода записывались от 1,4 до 2 В, продукты реакции непрерывно удалялись при помощи инертного газа. Скорость развертки потенциала составила 3 мВ/с. Гальванодинамические кривые были записаны в области токов от 0 до 15 мА со скоростью развертки тока 0.03 мА/с.

Электрохимические измерения проводили при температуре 25 или 80 °C в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Все потенциалы представлены в шкале обратимого водородного электрода (о.в.э.)

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 1 приведены величины удельной площади поверхности катализаторов

*Таблица 1.* Кинетические параметры окисления водорода в 0,5 М  $H_2SO_4$  при температуре 80 °C на различных катализаторах

Истоли	Удельная площадь		Токи окисления во-		
Катали-	поверх	ности,	дорода і,	ма/мп при	
затор	M <sup>2</sup> /	Г <sub>кат</sub>	потенциа.	ле <i>E</i> =0.2 В	
	по Н2	по Н2 по СО		газодиф.	
Pt Aldrich	16,3	12,0	27.1	344.6	
Pt (PHЦ	10.6	12.0	18.2	200.4	
«КИ»)	10,0	12,0	16.5	290.4	
PtIr(75:25)	12.6	18.8	22	246.3	
PtIr(50:50)	12.5	17.4	21.3	218.7	
PtIr(25:75)	10.4	17.0	25.0	287.7	
Ir	8.2	16.5	18.6	91.1	

Величины удельных площадей поверхности составили 8.2 – 16.3 м<sup>2</sup>/г катализатора.

На рис. 1 представлены поляризационные кривые окисления водорода, полученные на ВДЭ, при различных скоростях вращения электрода, для катализаторов Pt Aldrich и Ir, а в табл.1 приведены значения предельных токов для различных катализаторов при скорости вращения 1000 об/мин.

На рис. 2 представлены поляризационные кривые в реакции окисления водорода, полученные на газодиффузионном электроде для различных катализаторов, а в табл.1 приведены значения токов окисления при потенциале 0.2 В. Наибольшей активностью в реакции окисления водорода обладает Pt Aldrich, наименьшей – чистый иридий.

Также было определено влияние на кинетические характеристики каталитических систем следующих параметров: массового соотношения связующее – катализатор, содержания катализатора на электроде. Для исследования влияния массового содержания катализатора Pt Aldrich на электроде на удельную активность катализаторов в реакции окисления водорода были сняты поляризационные кривые при массовом содержании 40, 60, 80, 100, 120 мкг/см<sup>2</sup>. Кривые представлены на рис. 3.



Рис. 1. Поляризационные кривые окисления водорода для различных катализаторов: *a* - Pt Aldrich, *б* - Ir, полученные на ВДЭ при скорости вращения, об/мин: 1 - 1000; 2 - 2000; 3 - 3000; 4 - 4000. 80 °C; 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; скорость развертки потенциала – 1 мВ/с



Рис. 2. Поляризационные кривые окисления водорода на Pt Aldrich (1), Pt (PHЦ «Курчатовский институт») (2), PtIr(75:25) (3), PtIr(50:50) (4), PtIr(25:75) (5), Ir (6), полученные на газодиффузионного электроде. 80 °C; 0,5 M  $H_2SO_4$ ; скорость развертки потенциала – 1 мB/c



Рис. 3. Поляризационные кривые окисления водорода на газодиффузионном электроде при различном содержании катализатора Pt Aldrich:  $1 - 40 \text{ мкг/cm}^2$ ,  $2 - 60 \text{ мкг/cm}^2$ ,  $3 - 80 \text{ мкг/cm}^2$ ,  $4 - 100 \text{ мкг/cm}^2$ ,  $5 - 120 \text{ мкг/cm}^2$ . 80 °C; 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; скорость развертки потенциала – 1 мB/c

С увеличением массового содержания катализатора на электроде значение активности возрастает.

Также было исследовано влияние на каталитическую активность катализаторов массового соотношения между связующим и катализатором. Поляризационные кривые были записаны при различных соотношениях нафион–катализатор, %: 5, 8, 11, 15, 20. (рис. 4).



Рис. 4. Поляризационные кривые окисления водорода на газодиффузионном электроде при различном содержании нафиона в каталитической композиции: 5% - (1), 8% - (2), 11% - (3), 15% - (4), 20% - (5). Катализатор – Pt Aldrich. Температура 80 °C; 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; скорость развертки потенциала – 1 мB/с

Наибольшую активность наблюдали при массовом соотношении нафион-катализатор Pt Aldrich, равном 11 %. Со снижением содержания нафиона в каталитической композиции активность уменьшается. Это связано с тем, что такого количества связующего недостаточно для удержания катализатора на электроде, что приводит к его осыпанию. С увеличением содержания нафиона также происходит уменьшение активности вследствие высокого омического сопротивления связующего.

Так как обратимый топливный элемент работает также и в режиме электролизера, то бинарные каталитические композиции были исследованы в реакции окисления воды с выделением кислорода. На рис. 5 показаны поляризационные кривые (в потенциодинамическом режиме), полученные на газодиффузионном электроде, в табл. 2 приведены значения активности при потенциале 1.65 В.



Рис. 5. Поляризационные кривые окисления воды с выделением кислорода на газодиффузионном электроде (в потенциодинамическом режиме), полученные на катализаторах: Pt Aldrich (1); Pt (PHЦ «Курчатовский институт») (2); PtIr(75:25) (3); PtIr(50:50) (4); PtIr(25:75) (5); Ir (6). Температура 80 °C; 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; скорость изменения потенциала – 3 мB/с

*Таблица 2.* Токи окисления воды, полученные на газодиффузионном электроде (в потенциодинамическом режиме)

Катализатор	Токи окисления <i>i</i> , мА/мг при потенциале <i>E</i> =1.65 В
Pt Aldrich	8.5
Pt (PHЦ «КИ»)	9.2
PtIr(75:25)	24.9
PtIr(50:50)	59.7
PtIr(25:75)	178.7
Ir	134.0

Наибольшую активность в реакции окисления воды с выделением кислорода показал бинарный катализатор PtIr(25:75), наименьшую - Pt Aldrich.

Было исследовано влияние массового содержания катализатора на электроде на активность катализатора. На рис. 6 показаны поляризационные кривые при различном массовом содержании катализатора на электроде.



Рис. 6. Поляризационные кривые окисления воды с выделением кислорода (в потенциодинамическом режиме) на газодиффузионном электроде при различном содержании катализатора PtIr(25:75): (1) – 40 мкг/см<sup>2</sup>, (2) – 60 мкг/см<sup>2</sup>, (3) – 80 мкг/см<sup>2</sup>, (4) – 100 мкг/см<sup>2</sup>, (5) – 120 мкг/см<sup>2</sup>. 80 °C; 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; скорость развертки потенциала – 1 мB/с

Для исследования влияния содержания связующего в каталитической композиции на активность в реакции окисления воды с выделением кислорода поляризационные кривые были записаны при различных массовых соотношениях нафионкатализатор (рис. 7).



Рис. 7. Поляризационные кривые окисления воды с выделением кислорода на газодиффузионном электроде (в потенциодинамическом режиме), полученные при различном массовом соотношении связующего и катализатора: 5 % - (1), 8 % - (2), 11% - (3), 15 % - (4), 20 % - (5). 80 °C; 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; скорость изменения потенциала – 3 мВ/с

Наибольшую активность наблюдали при массовом соотношении нафион-катализатор PtIr(25:75) – 11 %. Такой характер зависимости при окислении воды объясняется теми же причинами, что и при окислении водорода.

Окисление воды с выделением кислорода было исследовано в гальванодинамическом режиме, поскольку для работы электролизера важно не сколько значение активности, столько перенапряжение при данной плотности тока. На рис. 8 показаны поляризационные кривые, а в табл. 3 приведены значения потенциалов различных каталитических систем при токе.



Рис. 8. Поляризационные кривые окисления воды с выделением кислорода на газодиффузионном электроде (в гальванодинамическом режиме), полученные на катализаторах: Pt Aldrich (1); Pt (PHЦ «Курчатовский институт») (2); PtIr(75:25) (3); PtIr(50:50) (4); PtIr(25:75) (5); Ir (6). Температура 80 °C; 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; скорость изменения тока -0,03 мA/с

Таблица 3. Перенапряжение в реакции окисления воды с выделением кислорода, полученные на газодиффузионном электроде (в гальванодинамическом режиме)

Катализатор	Перенапряжение <i>E</i> , В при токе <i>i</i> =90 мА/мг
Pt Aldrich	1.840
Рt (РНЦ «КИ»)	1.840
PtIr(75:25)	1.686
PtIr(50:50)	1.667
PtIr(25:75)	1.525
Ir	1.570

Наименьшее значение поляризации соответствует катализатору PtIr (25:75), наибольшее значение чистой платине из PHЦ «КИ».

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках данной работы были проведено исследование влияния состава биметаллического катализатора на кинетические характеристики в реакциях окисления водорода и воды с выделением кислорода. В реакции окисления водорода наибольшей активностью обладает катализатор Pt Aldrich, а в реакции окисления воды – PtIr(25:75). Исследовано влияние содержания связующего, массового содержания катализатора на электроде и температуры на электрохимические характеристики. Оптимальное соотношение катализатор – связующее составило 8 %. Показано, что с ростом содержания катализатора активность возрастала.

Дальнейшим направлением работ будет исследование реакций выделения водорода и восстановления воды с выделением кислорода, а также выбор на основе полученных данных оптимального состава катализатора для катода обратимого топливного элемента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pettersson J., Ramsey B., Harrison D. A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells // J. Power Sources. 2006. V. 157. P. 28-34.

2. Ledjeff K., Mahlendorf F., Peinecke V., Heinzel A. Development of electrode/membrane units for the reversible solid polymer fuel cell (RSPFC) // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. N.3. P. 315-319.

### Е.А. Колодий, Н.В. Коровин

Московский энергетический институт (технический университет), Россия

# ГИБРИДНАЯ ЭНЕРГОУСТАНОВКА НА ОСНОВЕ БАТАРЕИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ТВЕРДООКСИДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ И ГТУ

#### АННОТАЦИЯ

В настоящее время начинают развиваться гибридные электрохимические энергоустановки (ЭЭУ) на основе высокотемпературных топливных элементов и газотурбинных установок (ГТУ) [1]. В работе предложена схема с непрямым использованием уходящих из батареи топливных элементов газов в ГТУ. Это позволяет избежать загрязнения воздуха перед его поступлением в батарею. Схема с разделением воздушных потоков обладает и другими преимуществами: возможностью регулирования нагрузки независимо от работы ЭХГ, а также снижением выбросов вредных веществ. В ГТУ возможно применять высокое давление, регулируя мощность гибридной ЭЭУ независимо от работы батареи, при этом топливные элементы в данной схеме могут работать при атмосферном давлении, что снимает проблему их герметизации и повышает срок службы.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Гибридные электрохимические энергоустановки (ГибЭУ) на основе высокотемпературных топливных элементов с твердооксидным электролитом и газовой турбины являются одним из перспективных направлений развития энергетики. Они обладают высоким КПД и экологической безопасностью, имеют возможность работать на различных, в том числе возобновляемых, видах топлива.

Существует несколько вариантов принципиальных схем ГибЭУ, отличающихся помимо прочего тем, работает ли электрохимический генератор (ЭХГ) на основе топливных элементов при атмосферном или при повышенном давлении. До настоящего времени в литературе не сообщается о длительных испытаниях топливных элементов с твердооксидным электролитом (ТОТЭ), работающих под давлением, и можно ожидать, что ресурс работы таких элементов будет существенно ниже, чем ТОТЭ, работающих при атмосферном давлении. В связи с этим разработка ГибЭУ с атмосферными топливными элементами представляется более перспективной.

Задачей, поставленной в работе, является решение проблемы регулирования нагрузки. Регулирование мощности ЭХГ можно осуществлять в довольно ограниченных пределах, т.к. керамика, из которой изготовляются топливные элементы, чувствительна к резким перепадам параметров работы генератора, в то время как газотурбинные установки (ГТУ) обладают высокой маневренностью. Таким образом, при разделении рабочих циклов ЭХГ и ГТУ имеется возможность покрытия пиковых нагрузок за счет увеличения мощности ГТУ, сохраняя режим работы ЭХГ постоянным. Для реализации данного подхода предлагается схема с разделением рабочего тела, представленная на рис. 1.



Рис. 1. Схема гибридной установки с разделением рабочего тела ГТУ и ЭХГ: ЭГ – электрогенератор; К – компрессор; ГТ – газовая турбина; ДК – дожимной компрессор; РВ – регенеративный воздухоподогреватель; В – вентилятор; ЭХГ – электрохимический генератор; И – инвертор; Д – дожигатель

В данной схеме ГибЭУ воздух ЭХГ поступает через вентилятор в регенеративный воздухоподогреватель, где нагревается продуктами реакции ЭХГ. Далее горячий воздух поступает на катод ТОТЭ, а топливо, пройдя внутреннюю паровую конверсию в ЭХГ, поступает на анод ТОТЭ. При этом проходит электрохимическая реакция и вырабатывается постоянный электрический ток, который преобразуется в переменный посредством инвертора. Часть анодного газа направляется на рециркуляцию, чтобы обеспечить водяным паром реакцию пароводяной конверсии, и, таким образом, во время работы ЭХГ подвод извне водяного пара не требуется. Продукты электрохимической реакции поступают в камеру сгорания, где дожигается непрореагировавшее топливо. После камеры сгорания горячие газы последовательно охлаждаются в двух регенеративных воздухоподогревателях, подогревая сначала воздух в цикле ГТУ, после - воздух и природный газ, поступающие в ЭХГ, а затем выбрасываются в атмосферу.

Воздух газотурбинной установки, сжатый в компрессоре, нагревается в двух регенеративных воздухоподогревателях (PB). В первом PB нагрев идет от газов газовой турбины, а во втором - от газов электрохимического генератора. Нагретый воздух поступает в камеру сгорания ГТУ, где при необходимости можно дожечь еще топлива, тем самым повысив температуру рабочего тела, и, как следствие, мощность ГТУ. Далее продукты сгорания (или воздух в случае отсутствия подачи дополнительного топлива в камеру сгорания ГТУ) проходят через газовую турбину, совершая работу и приводя в движение компрессор и электрогенератор ГТУ. Отработавшие газы охлаждаются в регенеративном воздухоподогревателе. После охлаждения газы имеют еще значительную температуру и направляются на обеспечение технологических нужд ГибЭУ.

В работе был проведен анализ предложенной схемы, определено влияние различных параметров ЭХГ на КПД энергоустановки при обеспечении возможности регулирования ее мощности.

#### 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Газовые турбины для применения в энергоустановке должны отвечать некоторым требованиям: иметь относительно низкую температуру газов на входе в турбину, низкую степень повышения давления в компрессоре и небольшую мощность, согласующуюся с мощностями существующих ЭХГ [2]. Для энергоустановки мощностью 600 кВт после анализа параметров по литературным данным были выбраны как наиболее подходящие ГТУ компаний «Салют», «Solar» и «Capstone», характеристики которых представлены в табл. 1. Например, ГТУ Capstone 200С дает возможность повышения мощности гибридной энергоустановки на 25 % по отношению к стационарной мощности в 600 кВт. Также к преимуществам малых ГТУ относятся неприхотливость в эксплуатации и низкий уровень шума.

Рабочая температура в батарее топливных элементов составляет от 850 до 1000 °С. Наблюдается сильная температурная зависимость напряжения в основном из-за уменьшения сопротивления электролита и керамического материала электрода с ростом температуры. Повышение рабочей температуры выше 1000 °С вызовет значительное уменьшение ресурса топливных элементов и ресурса работы конструкционных материалов, находящихся в горячей зоне. При снижении рабочей температуры повышаются поляризация и электрическое сопротивление электролита.

Зависимость КПД ГибЭУ от рабочей температуры в батарее топливных элементов при различных степенях использования топлива и плотностях тока представлена на рис. 2 и 3.

Повышение давления существенно улучшает параметры твердооксидных топливных элементов за счет того, что облегчается диффузия окислителя/топлива к трехфазной границе, на которой идет электрохимическая реакция. Соответственно тепловыделение снижается с ростом рабочего давления в ЭХГ, и КПД ГТУ в случае, когда в камеру сгорания подается дополнительное топливо, будет снижаться с ростом величины рабочего давления в ЭХГ, в то время как КПД ЭХГ при этом растет. Таким обра-



Рис. 2. Зависимость КПД ГибЭУ от степени использования топлива при плотности тока 200 мА/см<sup>2</sup> и различных рабочих температурах в батарее топливных элементов, для ГТУ Capstone 200С (компания «Capstone»)



Рис. 3. Зависимость КПД ГибЭУ от плотности тока при степени использования топлива 0,8 и различных рабочих температурах в батарее топливных элементов, для ГТУ Capstone 200C (компания «Capstone»)

зом, повышение давления в ЭХГ оказывает противоположный эффект на КПД ГТУ и ЭХГ, и с повышением давления рост КПД ГибЭУ замедляется, а в дальнейшем повышение давление вызывает снижение КПД энергоустановки (рис. 4).

В зависимости от параметров работы ЭХГ, таких как плотность тока на топливном элементе и степень использования топлива, изменяется как величина напряжения в ЭХГ, так и величина тепловыделения. Соответственно работа ЭХГ оказывает влияние на выработку мощности в газовой турбине, и при снижении тепловыделения в ЭХГ температура воздуха на входе в турбину падает.

Значение КПД ЭХГ можно рассчитать по уравнению:

$$\eta_{\Im X\Gamma} = \eta_{\mathrm{T}} \cdot \eta_{\mathrm{U}} \cdot \eta_{\mathrm{F}} \cdot \eta_{\mathrm{C}} \,. \tag{1}$$

Принимаем для расчета  $\eta_C = 0,85$ . Если пренебречь возможным перетеканием топлива из анодного в катодное пространство из-за негерметичности (потери топлива в современных ТЭ не превосходят 1 %), то можно принять, что степень использования топлива в ТЭ  $\gamma_T = \eta_F$ .

КПД электрохимического генератора возрастает при повышении степени использования топлива и понижении плотности тока, как показано на рис. 5. В то время как повышение степени использования топлива ведет к снижению мощности ГТУ, т.к. теп-

Таблица 1. Характеристики ГТУ, подходящих для применения в гибридных энергоустановках

N⁰	Тип ГТУ (двигателя)	Степень сжатия	<i>Т<sub>нт</sub></i> , °С	$T_{\kappa m}$ , °C	<i>G</i> ,, кг/с	<i>N</i> <sub>эл</sub> , кВт	КПД, %
1	ГТД ОР16 («Са- лют»)*	7	958	555	8,7	1800	26,0
2	Solar Saturn 20-T1600	6,6	899	512	7	1210	24,3
3	Capstone 200C	4	932	640	1,3	210	34,0**

Примечания:

\* ГТД ОР16 производится совместно с компанией ОРRA GT (Нидерланды).

\*\* ГТУ работает в режиме рекуперации выхлопных газов.



Рис. 4. Зависимость КПД ГибЭУ от рабочего давления при различных плотностях тока

ловыделение при сжигании непрореагировавшего топлива после батареи топливных элементов выше, чем при его использовании в электрохимической реакции в батарее. А повышение величины плотности тока ведет к повышению тепловыделения в батарее топливных элементов и, следовательно, росту мощности ГТУ.



Рис. 5. Зависимость КПД ЭХГ от плотности тока при различных степенях использования топлива

В выбранной схеме возможна работа энергоустановки как без подачи дополнительного количества топлива в камеру сгорания ГТУ (когда она работает только на воздухе), так и с дополнительной подачей топлива с целью повышения мощности энергоустановки.

КПД ГТУ в том случае, если в камеру сгорания не подается дополнительное топливо, остается постоянным при изменении плотности тока и степени использования топлива в ЭХГ и составляет:

для ГТД ОР16 (компания «Салют) – 21,6 %;

• для Solar Saturn 20-Т1600 (компания «Solar») – 21,0 %;

• для Capstone 200С (компания «Capstone») – 26,7 %.

В этом случае характер зависимости КПД ГибЭУ от степени использования топлива и плотности тока определяется аналогичной зависимостью для ЭХГ (рис. 6).

При подаче дополнительного топлива в камеру сгорания ГТУ КПД ГибЭУ сначала повышается, т.к. ГТУ выходит на номинальный режим работы и ее КПД возрастает. Однако в дальнейшем повышение доли топлива, направляемого в ГТУ, будет понижать КПД гибридной энергоустановки на величину от 0,5 до 1 % на каждые 30 кВт мощности ГТУ.



Рис. 6. Зависимость КПД ГибЭУ от плотности тока при различных степенях использования топлива для ГТУ Capstone 200C (компания «Capstone»)

#### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проведенных расчетов следует, что наиболее эффективным режимом работы электрохимического генератора является работа при наименьшей плотности тока и наибольшей степени использования топлива. При этом КПД ГибЭУ составит 69,3 % без подачи дополнительного топлива в камеру сгорания ГТУ. При подаче в камеру сгорания ГТУ дополнительного топлива и повышении ее мощности на 20 кВт КПД энергоустановки составит 70,8 %, однако при повышении количества топлива, направляемого в ГТУ, КПД снижается.

Однако низкая плотность тока означает значительное повышение материалоемкости электрохимического генератора и его удорожание. Поэтому имеет смысл выбирать значение плотности тока на уровне 2 к $A/m^2$ . При данной плотности тока и степени использования топлива, равной 85 % КПД гибридной ЭЭУ составит 62,7 % при отсутствии подачи дополнительного топлива. Снижение рабочей температуры в топливном элементе отрицательно сказывается на КПД гибридной энергоустановки. Повышение давления вызывает рост КПД гибридной энергоустановки с 62,7 % до 63,4 % при величине рабочего давления в ЭХГ – 3 атм и 64,7 % при 5 атм.

Таким образом, было показано, что, хотя обеспечение регулирования мощности, как ожидается, должно привести к снижению КПД энергоустановки, предлагаемая схема позволяет получить достаточно высокий КПД, вплоть до 70 %, при этом сохраняя возможность покрытия пиковых нагрузок величиной до 25 % от ее стационарной рабочей мощности. По результатам данной работы был получен патент на полезную модель [3].

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

η<sub>ЭХГ</sub> — КПД электрохимического генератора

η<sub>Т</sub> — идеальный термодинамический КПД топливного элемента

- $\eta_{\rm U}$  КПД по напряжению
- η<sub>F</sub> фарадеевский КПД

η<sub>С</sub> — КПД, учитывающий потребности ЭХГ в энергии

на собственные нужды (в инверторе, при коммутации и др.)

*T*, °С — рабочая температура ТЭ:

 $T_{\mu m}$ , °С — температура рабочего тела на входе в турбину  $T_{\kappa m}$ , °С — температура рабочего тела на выходе из турбины

*G*<sub>6</sub>, кг/с — объем воздуха, подаваемого в компрессор

*Nэл*, кВт — мощность двигателя ГТУ

i, мА/см<sup>2</sup> — плотность тока на ТЭ

γ<sub>т</sub> — степень использования топлива.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М.: Издательство МЭИ. 2005.
- Gas Turbine Handbook. // US Department of Energy. Office of Fossil Energy. National Energy Technology Laboratory. 2006.
- 3.П RU 84629 U1, МПК Н01М8/12 (2006.01), Н01М8/06 (2006.01). Гибридная электрохимическая установка с разделением рабочего тела/ Н.В. Коровин, Е.А. Колодий, Ю.А. Славнов, Е.А. Захаренков // Бюл. Изобретения и полезные модели. 2009. №19.

### 3.Р. Кпау, С.И. Нефедкин

Московский энергетический институт (технический университет), Россия (1)

# СИСТЕМА ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ АВТОНОМНОГО ОБЪЕКТА НА ЭКВАТОРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИМ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

#### АННОТАЦИЯ

В данной работе приводится обоснование возможности использования водородных технологий для жизнеобеспечения автономного объекта, расположенного вблизи экватора на берегу океана. Показано, что использование и аккумулирование энергии солнца (возобновляемого источника энергии) в химическую энергию водорода и применение электрохимических преобразователей позволяет обеспечить гарантированное снабжение автономного объекта энергией и пресной водой.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Экономически обоснованное внедрение водородных технологий начнется, очевидно, через использование ресурсов возобновляемых источников энергии и, прежде всего, в тех районах, где их потенциал достаточно высок, а доставка органического топлива и обеспечение экологической безопасности сопряжена с высокими затратами. Использование неограниченного потенциала возобновляемого источника энергии - солнца в странах Африканского континента, является важной задачей тесно связанной развитием инфраструктуры и экономики стран этого региона.

В данной работе рассмотрены возможности использования солнечных батарей для жизнеобеспечения автономного объекта, расположенного вблизи экватора на берегу океана. Для снабжения объекта необходимым количеством энергии в темное время суток необходимо аккумулировать избыток энергии, получаемой от солнечной батареи в солнечные часы. Для этого можно рассмотреть работу комбинированных энергетических установок питаемых от модуля солнечных батарей и аккумулирования электрической энергии, например, в аккумуляторной батарее (АБ). Альтернативным вариантом является использование электрохимических преобразователей и аккумулирование энергии в виде химической энергии запасенного водорода. В последнем случае для получения водорода используется электролизер и топливные элементы для производства электрической энергии. Кроме того можно использовать электродиализную установку для обессоливания океанической воды [1-4].

#### 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОТРЕБИТЕЛЯ

Автономный объект располагается в городе Абиджан (Кот д'Ивуар) на 5°15 северной широты и 356°,4' восточной долготы. Абиджан обладает большим потенциалом солнечной энергии и находится на берегу Атлантического океана. Из рис. 1 видно, что годовое поступление солнечной энергии на единицу площади в данном районе почти в 1,5 раза превосходит данный показатель для таких городов, как Якутск, Краснодар, Чита и София.



Рис. 1. Годовые суммы энергии полного солнечного излучения, поступающего на горизонтальную поверхность: *1* – Якутск; *2* – Краснодар; *3* – Чита; *4* – Сочи; *5* – Овьедо (Испания); *6* – София (Болгария); *7* – Фрейбург (Германия); *8* – Абиджан (Кот д'Ивуар)

Исходя из характеристик солнечного излучения и погодных условий в данном районе (рис. 2) можно оценить потенциал солнечной энергии [4]. Как видно, продолжительность солнечного дня по месяцам имеет равномерный характер (около 12 часов) и не имеет заметных сезонных колебаний, т.к. объект располагается вблизи экватора. Интенсивность солнечного излучения высокая, носит куполообразный характер с максимумом в полдень и мало зависит от сезона.

Для снабжения объекта необходимым количеством электрической энергии, тепла и воды, предлагается 2 альтернативные схемы с использованием солнечной батареи (рис. 3).

В схеме используется солнечная батарея мощностью 10 кВт фирмы аккумулирования электрической энергии General Electric[6]. Количество солнечной энергии, поступающей на единицу поверхности солнечного модуля в данном регионе, определяется по рис.  $2,a, 2, \delta$ . Автономный объект представляет собой небольшой дом из нескольких комнат. Примерный перечень потребителей представлен в табл. 1.



Рис. 2. Среднемесячный дневной приход солнечной радиации на горизонтальную площадку на поверхности Земли (а) и интенсивность солнечного излучения в течение суток (б) для зимы и лета

Так как накопление электрической энергии в модуле солнечных элементов является неравномерным в течение суток, необходимо накапливать часть энергии с целью ее потребления в неосвещаемую солнцем часть суток.

## 3. СХЕМА АВТОМОННОГО ЭНЕРГО-ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Предлагается схема, по которой электродиализная установка работает в базовом режиме постоянно в дневное время суток и потребляет около 3 кВт электрической мощности.

Произведенная пресная вода поступает в накопительный бак горячей воды, в котором в солнечное время суток нагревается, затем используется в доме в течение суток. Вторая часть опресненной воды подается в бак холодной воды и используется для хозяйственных нужд. Также ее избыток (до 5 м<sup>3</sup>/сутки) может быть реализован по коммерческой цене другим потребителям. Коммерческим продуктом может также быть рассол, который получается после 95% обессоливания океанической воды. Обессоливание воды можно вести в 2 ступени в зависимости от необходимой минерализации. Например, вода для хозяйственных нужд может иметь большую минерализацию, а питьевая вода меньшую.

Кроме того, в доме имеются постоянные и переменные потребители электрической энергии. К постоянным потребителям можно отнести, например, холодильники, кондиционеры, системы видеонаблюдения, автоматику и др. Примерный состав потребителей электрической энергии показан в табл. 1. К переменным энергопотребителям можно отнести бытовые приборы. Все эти потребители в дневное время суток (9-17 ч.) будут получать электрическую энергию непосредственно от солнечной батареи.

Оборудование	Мощность, Вт	кол-во шт	час/сут	кВт ч/сут	кВтч/мес	кВтч/
компьютер	80	3	4	0,96	28,8	351,36
радио	30	3	12	1,08	32,4	395,28
телевизор	150	3	10	4,5	135	1647
холодильник	200	2	24	9,6	288	3513,6
лампы	50	10	12	6	180	2196
насос	500	1	3	1,5	45	549
эл. плиты	1000	1	4	4	120	1464
др. оборудование	500	2	3	3	90	1098
	всего	30,64	919,2	11214,24		

Таблица 1. Примерный перечень потребителей электроэнергии автономного объекта

Рассмотрим 2 варианта автономного энерго- и водоснабжения, различающиеся способом аккумулирования и дальнейшего использования избытка электрической энергии, вырабатываемой солнечной батареей днем: - с использованием аккумуляторных батарей;

- с использованием водородных преобразователей;

Примерный состав оборудования для обеспечения автономного энергоснабжения дома показан в табл. 2.

Таблица 2. Примерный состав оборудования для автономного энерго-и водоснабжения объекта

Оборудование	параметры
Солнечная батарея	57 Модулей по 210 Вт, GE U <sub>XX</sub> =22B, U= 19 B, I= 11 А; размер 1580×815×38 мм
Аккумулятор- ная батарея	кислотная свинцовая стационарная ак- кумуляторная батарея ССАНЭ-3000; Емкость =3000Ач. 5 шт. с учетом глу- бины разряда. Общая масса с электро- литом 1300 кг.
Инвертор	N=2 кВт; Uвх(пост)=24В Uвых(пер)=230В
Электродиа- лизная уста- новка	Минерализация исходной воды 20-30 г/дм <sup>3</sup> Степень обессоливания -95%; Производительность 0,3-0,7 м <sup>3</sup> /час; N <sub>потр</sub> = 1-3 кВт
Электролизер с ТПЭ	Производительность по водороду 0,5-1 нм <sup>3</sup> /ч Потребляемая мощность 2-4 кВт
ЭХГ на ТЭ с ТПЭ	Максимальная электрическая мощность 3,0 кВт Максимальная тепловая мощность 3,0 кВт Выходное напряжение 29-33 В Расход водорода 0,05 кг/кВтч Электрический КПД ЭУ 45 %
Система хранения водорода	Металлогидрид LaNi <sub>5</sub> K=1,5 % P=0,1 – 1 Мпа T=20-30 °C
контроллер автоматики	Согласование режимов работы уст- ройств

#### Вариант 1:

Избыток электрической энергии запасается в аккумуляторных батареях (АБ) и затем используется в темное время суток. Используется кислотный свинцовый стационарный аккумулятор ССАНЭ-3000. С учетом глубины разряда необходимо 5 шт. Общая масса АБ с электролитом 1300 кг.

#### <u>Вариант 2:</u>

Избыток электрической энергии от солнечной батареи (верхняя часть куполообразной кривой на рис. 3) преобразуется в электролизере водород, который хранится в металлогидриде. По мере необходимости в электрической энергии в темное время суток, он преобразуется в водород-воздушном топливном элементе в электрическую энергию постоянного тока.

Первый вариант аккумулирования и использования электроэнергии является более простым, т.к. он использует однотипное оборудование. Однако он связан с необходимостью использования большого количества аккумуляторных батарей, т.к. количество запасенной электрической энергии ограничено размерами электрохимического преобразователя.

Второй вариант использует два разнотипных преобразователя (ЭХГ и электролизер), а запасенная электрическая энергия определяется их производительностью и емкостью системы хранения водорода. Особенностью этого варианта являются



Рис. 3. Схема энерго- и водоснабжения автономного объекта с использованием солнечной энергии и водородных преобразователей: 79-18 ч. время работы электродиализной установки; 8-18 ч. время работы электродизера (аккумулятора); 78-18 ч. электропотребление в солнечное время темное время суток; 78-18 ч. электропотребление в темное время суток

более высокие удельные мощности таких устройств по сравнению с аккумуляторами (в несколько раз), а также независимость удельной энергии от габаритов электрохимического преобразователя, что дает возможность делать их более компактными. Целесообразность альтернативного варианта энергоснабжения будет возрастать с увеличением необходимого количества запасенной энергии для снабжения автономного объекта.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экономическая целесообразность замены традиционного способа энергоснабжения автономных объектов на основе использования дизель генератора и привозного органического топлива с каждым годом будет повышаться вследствие роста стоимости последнего, повышение экологических норм, а также за счет снижения стоимости единицы мощности электрохимических преобразователей (аккумуляторов, электролизеров и топливных элементов).

Приведенная схема альтернативного энергоснабжения, возможно, не является оптимальной. Она может быть преобразована за счет использования других элементов. В настоящее время разрабатываются обратимые водород-воздушные электрохимические преобразователи, способные работать, как в режиме генерации водорода, так и в режиме генерации электрической энергии. Создаются электролизеры, которые работают при высоком давлении (до 10 мПа), что облегчает их хранение в баллонах. Однако, для реальной оценки возможности внедрения электрохимических и водородных технологий приведенная схема уже сегодня она может быть реализована.

Из-за относительно высокой стоимости элементов водородных технологий, сегодня следует признать, что их практическое применение сдерживается не только консервативной приверженностью потребителей к традиционным схемам энергоснабжения, но экономическим фактором. Следует отметить, что стоимость элементов водородных технологий (электролизеры, ЭХГ, системы хранения водорода) сегодня не является рыночной, т.к. рынок таких устройств в настоящее время только формируется. Однако, тенденция формирования такого рынка, особенно в развитых странах, сегодня налицо.

Экономически обоснованное внедрение водородных технологий для целей энергоснабжения начнется через использование возобновляемых источников энергии и, прежде всего в тех районах, где доставка органического топлива сопряжена с высокими затратами. К таким районам можно отнести энергозависимые районы, отдаленные от запасов органического топлива с достаточными ресурсами солнечной и ветровой энергии.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

СБ –солнечная батарея

АБ – аккумуляторная батарея

ЭУ – электролизная установка

ТЭ ТПЭ – топливный элемент с твердым полимерным электролитом

ЭХГ – электрохимический генератор

СХ – система хранения водорода

ЭДУ- электродиализная установка

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Коровин Н.В. «Топливные элементы и электрохимические установки». М. Изд. МЭИ., 2005.-280 с.
- 2. Коровин Н.В., Скундин А.М. «Химические источники тока» Москва.Изд.МЭИ.2003 г, 740 с.
- 3. Виссарионов В.И., Дерюгин ВИ, Крувенкова С.В. «Теоретические основы энергетики возобновляемых источников». Москва. Изд. МЭИ, 2008.-
- Нефедкин С.И. Физико-химические методы исследований в технологиях водородной энергетики. Курс лекций. М.Издательский дом МЭИ, 2008, С 207
- 5. Сайт космического агентства NASA (США)
- 6. Сайт компании General Electric

# И.М. Кривобоков, Е.Н. Грибов, А.Г. Окунев

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

# ОПТИМИЗАЦИЯ СПОСОБОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И НАНЕСЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ МЕТАНОЛЬНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

#### АННОТАЦИЯ

В работе было исследовано влияние толшины протонпроводящей мембраны Нафион и способа приготовления мембранно-электродной сборки (МЭС) на мощностные характеристики МТЭ. Для определения оптимального давления прессования и содержания нафиона в каталитическом слое анода и катода были использованы различные электрохимические методы (циклическая вольтамперметрия, импедансная спектроскопия и т.п.). В условиях испытаний (комнатная температура, концентрация метанола 1-10М) наилучшие результаты при использовании ненанесённых катализаторов показывают МЭС, приготовленные методом нанесения на мембрану с содержанием нафиона 5 %-10 % на аноде и катоде, спрессованные при давлении 300-500 атм. Сравнение характеристик альтернативных углеводородных протонпроводящих мембран и нафиона показало преимущество перфторированных мембран во всем диапазоне концентраций метанола.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

МТЭ являются перспективным источником электрической энергии для различной портативной цифровой техники благодаря низкотемпературному режиму работы, высокой энергоёмкости топлива, лёгкости его хранения и транспортировки. Основными проблемами, снижающими эффективность работы МТЭ, являются низкая скорость окисления метанола на аноде, высокая стоимость электрокатализаторов и кроссовер метанола через протонпроводящую мембрану [1] [2]. В последнем случае происходит непроизводительная потеря топлива и снижение мощности МТЭ вследствие неполного окисления метанола на катоде. Таким образом, повышение эффективности МТЭ связано с оптимизацией как используемых материалов (электрокатализаторов, протонпроводящих мембран), так и способов приготовления электродных слоев (мембранноэлектродных сборок (МЭС)). На данный момент самой распространенной мембраной в МТЭ является перфторированная мембрана Нафион, которая хотя и обладает высокой протонной проводимостью и высокой химической стабильностью, имеет значительную проницаемость по метанолу и высокую стоимость. В последнее время был предложен ряд альтернативных углеводородных и перфторированных мембран с высокой протонной проводимостью и низкой проницаемостью по метанолу [3], некоторые из них были исследованы в данной работе. Что касается методов нанесения катализатора, то можно выделить три основных подхода: «decal» - нанесение каталитических чернил на тефлоновую подложку с последующим переносом на мембрану [4], «ССМ» - нанесение на мембрану и «ССЅ» — нанесение на углеродную бумагу [5]. Последующее прессование улучшает адгезию катализатора к мембране, однако его величина зависит от условий нанесения и типа катализатора и варьируется от 75 [Jeng, 2007 #375] до 500 атм [5]. Другими варьируемыми параметрами при приготовлении МЭС являются количество протонпроводящего связующего на электродах (при использовании каталитической черни эта величина обычна порядка 10 вес. %) и толщина мембраны.

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1. Используемые материалы

В экспериментах в качестве катализаторов использовались коммерческие Pt-Ru и Pt черни от Johnson Matthey. В качестве протонпроводящих мембран использовались перфторированные мембраны Нафион (DuPont) и F14100 (Fumatech), а также мембраны на основе углеводородных сульфокислотных полимеров (Fumatech), таких как полисульфон (ST850), поли (эфир эфир кетон) (E750) и поли (фталазинон эфир кетон) (P730). В качестве связующего использовалась водная 10%-ная дисперсия Нафиона в воде (Aldrich).

#### 2.2. Методы приготовления МЭС

В работе исследовано три метода приготовления МЭС. Метод «decal» заключался в нанесении каталитических чернил на тефлоновую подложку с последующим термическим прессованием. В методе «ССМ» нанесение производится на мембрану также с дальнейшим прессованием. Метод «ССЅ» отличался от «ССМ» тем, что каталитические чернила наносят на углеродную бумагу. Давление прессования и содержание связующего нафиона в каталитическом слое на аноде и катоде указано далее в тексте. Загрузки катализатора во всех случаях были 3 и 5 мг/см<sup>2</sup> на катоде и аноде соответственно.

# 2.3. Электрохимические методы и условия испытания МТЭ

Все измерения проходили непосредственно в ячейке МТЭ при комнатной температуре и атмосферном давлении. Поляризационные кривые получали с использованием потенциостата IPC-Pro, импедансную спектроскопию проводили с использованием приставки к потенциостату FRA-1. Скорость развёртки потенциала при измерении поляризационных кривых была выбрана 20 мВ/с, т.к. предварительные эксперименты показали отсутствие влияния скорости развертки на форму кривых при скорости менее 25 мВ/с. Площадь электродов в МТЭ составляла 2,54 см<sup>2</sup>.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

#### 3.1. Влияние метода приготовления МЭС на характеристики МТЭ

Были исследованы три основных метода приготовления МЭС: «decal», «ССМ» и «ССЅ». На рис. 1 представлены наилучшие результаты из серии экспериментов для каждого метода, видно, что наивысшая мощность ~19 мВт/см<sup>2</sup> достигнута с испольметода «ССМ». МЭС, приготовленные зованием метолами «decal» и «CCS», показали 10 и 11 мВт/см<sup>2</sup> соответственно. Полученные результаты можно объяснить более хорошим связыванием каталитического слоя к мембране в случае непосредственного нанесения каталитических чернил на мембрану (метод «ССМ»). В случае метода «ССЅ» часть катализатора уходит в объём углеродной бумаги и, следовательно, не участвует в реакции.



Рис. 1. Зависимость вольт-амперных и мощностных кривых от способа приготовления МЭС. Мембрана – Нафион - 117. Давление прессования — 500 атм для «decal» и «ССМ», «ССЅ» без прессования, концентрация метанола — 2 М, содержание связующего «ССЅ» анод – 10 вес. %, катод – 13 вес. %, «ССМ» — по 6 вес. %, «decal» — по 10 вес. %

В дальнейшем все испытанные МЭС приготавливались только методом «ССМ».

# 3.2. Влияние толщины мембраны Нафион на характристики МТЭ

В МТЭ были испытаны три типа мембран Нафион, отличавшихся только толщиной: Нафион 117, 115 и 112. Наилучшие результаты (26 мВт/см<sup>2</sup>) были получены, используя мембрану нафион 117 (рис. 2). Для получения МЭС использовался частично изменённый метод «ССМ», прессование происходило с углеродной бумагой, и полученная МЭС помещалась в МТЭ в сухом виде. В дальнейшем, несмотря на высокую начальную мощность, от этого метода отказались из-за сильной деформации МЭС при водопоглощении в замкнутом пространстве МТЭ, вследствие чего МТЭ имел низкую стабильность.



Рис. 2. Зависимость мощностных кривых от толщины Нафион. Метод — «ССМ», давление прессования — 200 атм., концентрация метанола — 2, с. Содержание связующего на аноде и катоде — по 10 вес. %

Несмотря на увеличение сопротивления мембраны с увеличением толщины, мощность МТЭ возрастает при переходе от более тонкой мембраны (Нафион - 112) к более толстой (Нафион - 117). Повидимому, это связано это с тем, что при уменьшении толщины мембраны увеличивается поток метанола сквозь мембрану к катоду, что, в свою очередь, приводит к окислению метанола на катоде и к понижению эффективности катода.

# 3.3. Влияние давления прессования на характеристики МТЭ

Для определения влияния давления прессования на характеристики МТЭ были изготовлены 3 образца МЭС при давлениях 150, 300 и 500 атм. Комплексное исследование данных образцов выполняли в следующей последовательности: измерение поляризационных кривых при подаче метанола на анод, воздуха на катод (рис. 3, полные символы); измерение импеданса в тех же условиях (рис. 5,*a*); повторное измерение поляризационных кривых (рис. 3, пустые символы); измерение скорости окисления метанола на аноде ТЭ в потенциостатическом режиме с подачей метанола на анод, водорода на катод (рис. 4); импедансную спектроскопию в тех же условиях (рис.  $5, \delta$ ); определение активной площади катодного и анодного катализатора методом циклической вольтамперметрии. Все данные приведены в табл. 1.

Из рис. З видно, что мощность МТЭ к концу исследования ниже, чем максимальная, по этим данным можно судить о стабильности МЭС. Заметно резкое падение мощности для «150» и «300». В конце испытаний наибольшая мощность была у образца «500», откуда можно судить, что изменения МЭС в ходе испытаний были незначительные.



Рис. 3. Зависимость мощности от плотности тока для МЭС, приготовленных при разном давлении: a - 150 атм.,  $\delta - 300$  атм, s - 500 атм. Полные символы – максимальная мощность, полученная на данной МЭС во время всего исследования, пустые символы – мощность в конце исследования. Концентрация метанола — 2 М. Содержание связующего на аноде и катоде — по 10 вес. %



Рис. 4. Зависимость скорости окисления метанола от перенапряжения на аноде для различного давления прессования МЭС. На аноде метанол, катоде – водород, скорость развёртки потенциала 10 мВ/с

Данные по скорости окисления метанола коррелируют с мощностью МЭС в конце испытаний (см. рис. 4 и табл. 1). В табл. 1 приведено сопротивление прямого участка вольт-амперной кривой, видно, что как мощности, так и сопротивление окисления метанола для «300» и «500» практически совпадают, для «150» сопротивление намного больше и мощность значительно ниже. Можно сделать вывод, что низкая мощность МТЭ на основе МЭС «150» связана с никой скоростью окисления метанола на аноде этого образца МЭС.

Используя метод импедансной спектроскопии можно установить, какой электрод вносит наибольший вклад в падение мощности. Упрощённо схему МТЭ можно представить как последовательно соединенные сопротивление МЭС транспорту зарядов, сопротивление, связанное с реакцией на аноде и сопротивление, связанное с реакцией на катоде [6]. На рис. 5,*а* изображен годограф МЭС, первое пересечение которого с осью «х» соответствует сопротивлению транспорту зарядов в МЭС (R1), второе– общее сопротивление всех составляющих (R2).



Рис. 5. Зависимость годографов от давления приготовления МЭС. Условия: a) 200 мВ, анод – метанол, катод – воздух; б) 600 мВ, анод – метанол, катод - водород

Таким образом, эффективность МЭС коррелирует с формой годографа: возрастает для годографа меньшего радиуса и более близкого к началу координат. Сопротивление МЭС как без учёта реакций на электродах, так и с учётом для «300» и «500» намного (в 2,5-3,5 раза) меньше, чем для сборки «150». Заменяя на катоде воздух на водород (рис. 5,б), мы исключаем тем самым сопротивление, связанное с реакцией на катоде – восстановлением кислорода. При этом оба сопротивления для образца «150» в ~1.5 раза больше, чем для «300» и «500». Таким образом, можно заключить, что в МЭС, прессованной при давлении 150 атм, как катод, так и анод работают значительно хуже, чем при давлениях 300 и 500 атм. Аноды образцов «300» и «500» одинаково эффективны (рис. 5,б), при этом катод образца «500» работает лучше (рис. 5,*a*).

Для определения электрохимически активной площади электрода методом циклической вольтамперметрии (ЦВА) исследуемый электрод затапливали водой, а на электрод сравнения подавали водород. Находя интеграл пика десорбции водорода с катализатора (нижняя ветвь от 0 до ~400 мВ) (рис. 6) можно вычислить поверхностный заряд и электрохимически активную площадь поверхности [7].

Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что с увеличением давления прессования значительно увеличивается электрохимически активная площадь поверхности анодного катализатора (с 10 до 22 м<sup>2</sup>/г) и незначительно уменьшается активная площадь поверхности катодного катализатора (с 23 до 19 м<sup>2</sup>/г).

Таким образом, увеличение давления прессования до 500 атм приводит к уменьшению сопротивления в МЭС, связанного с окислением метанола, путём увеличения степени использования анодного катализатора. Также с увеличением давления прессования улучшается контакт каталитический слой – мембрана, что следует из симбатного снижения R1 с увеличением давления (см. рис. 5). МЭС, приготовленные при 500 атм, имеют более высокую стабильность и их мощность слабо меняется со временем (рис. 3, 7).

Название МЭС	Сод-ние нафиона на аноде, вес. %	Сод-ние нафиона на катоде, вес. %	Давление прес-ния МЭС, атм.	Макс. мощность, мВт/см <sup>2</sup>	Конечная мощность, мВт/см <sup>2</sup>	Сопр-ние окисления метанола, Ом*см <sup>2</sup>	Метанол, воздух R1/R2, Ом	Метанол, водород R1/R2, Ом	Площадь активной пов- ти, анод/катод, м <sup>2</sup> /г
«150»	10	10	150	8	2	3,6	1,75/5,5	0,65/1,4	10/23
«300»	10	10	300	14	7	1,8	0,7/2,4	0,47/1	19/21
«500»	10	10	500	10	8	1,9	0,45/2,1	0,47/1	22/19
«A5»	5	10	500	13	9	1,5	0,4/1,8	0,4/0,7	22/21
«A15»	15	10	500	10	8	1,8	0,45/2,1	0,45/0,9	19/18
«K5»	10	5	500	15	9	1,5	0,4/1,6	0,4/0,85	20/22
«K15»	10	15	500	7	5	1,7	0,38/2,4	0,38/0,85	24/24

Таблица 1. Влияние давления прессования и содержания протонопроводящего связующего на характеристики МТЭ



Рис. 6. Зависимость кривых циклической вольтамперметрии от давления прессования МЭС. Условия: а) 10 мВ/с, анод - вода, катод – водород; б) 10 мВ/с, анод – водород, катод – вода

# 3.4. Влияние содержания протонпроводящего связующего Нафион на характристики МТЭ

При варьировании содержания связующего на аноде с 5 до 15 % как максимальная, так и конечная мощность уменьшались (см. табл. 1). При этом сопротивление окисления метанола уменьшалось с уменьшением содержания связующего – нафиона. Сопротивления R1 и R2 для образцов «A15» и «500», измеренные при подаче на катод водород и воздуха совпадают, в то время как для образца «A5» сопротивление немного меньше. Электрохимически активные площади анодного и катодного катализаторов практически не меняются.

Варьирование протонпроводящего связующего на катоде показало, что максимальная и конечная мощности увеличиваются с уменьшением содержания связующего. Сопротивление окислению метанола при этом уменьшается. Из табл. 1 видно, что в годографах, снятых с использованием метанола и водорода, R1 и R2 практически не зависят от содержания связующего на катоде. Это означает, что сопротивление МЭС транспорту зарядов и сопротивление, связанное с реакцией на аноде, одинаково для образцов «К5», «500» и «К15». Учитывая это, из годографов, снятых при использовании метанола и воздуха следует, что сопротивление, связанное с катодной реакцией, уменьшается с уменьшением содержания связующего на катоде. Электрохимически активная площадь поверхности электродов практически не меняется с изменением содержания связующего.

# 3.5. Использование альтернативных мембран МТЭ

Используя оптимизированные для мембраны Нафион условия приготовления, был изготовлен ряд МЭС на основе альтернативных мембран. В ходе их испытаний постепенно повышали концентрацию метанола с 1 до 10 M, затем снова переходили к 1 М (рис. 7). При увеличении концентрации метанола мощность МТЭ уменьшается. Наилучшие результаты были получены на перфторированных мембранах: они не только показали более высокую мощность, но и практически полностью восстанавливали свои показатели при переходе от 10 М раствора снова к 1 М. Необратимая деградация углеводородных мембран может быть объяснена низкой прочностью связывания каталитического слоя с мембраной вследствие использования перфторированного связующего - Нафиона. При использовании с углеводородной мембраной аналогичное углеводородное, связующее, результаты по стабильности МЭС улучшаются (образец ST850(2)).

Таким образом, несмотря на то, что углеводородные мембраны имеют значительно более высокую селективность (отношение протонной проводимости к проницаемости по метанолу), в составе МЭС их мощность и стабильность были значительно хуже. Возможно, этот результат связан с неоптимальностью условий приготовления МЭС, которые были подобраны для мембраны Нафион.



Рис. 7. Зависимости мощностей от концентрации метанола для МЭС с различными мембранами. В МЭС ST850(2) связующее – полисульфон, в остальных случаях – Нафион

#### 4. ВЫВОДЫ

Несмотря на повышенное сопротивление транспорту протонов, МЭС на основе Нафион – 117 демонстрируют наивысшую начальную мощность при комнатной температуре (26 мВт/см<sup>2</sup>). Проведенная для этой мембраны и каталитических черней оптимизация условий приготовления МЭС для МТЭ позволяет рекомендовать следующие условия приготовления: нанесение катализатора на мембрану (метод "CCM") с последующим прессованием при давлении 500 атм и содержанием связующего нафиона порядка 5 вес. %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Han J., Liu H. Real time measurements of methanol crossover in a DMFC // J. Power Sources. 2007. N 164. P. 166-173.
- 2. Neburchilov V., Martin J., Wang H., Zhang J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells // J. Power Sources. 2007. N 169. P. 221-238.
- Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) // Chem. Rev. 2004. N 104. P. 4587-4612.
- 4. Xu C., Zhao T.S., Ye Q. Effect of anode backing layer on the cell performance of a direct methanol fuel cell // Electrochim. Acta. 2006. N 51. P. 5524-5531.
- Reshetenko T.V., Kim H.-T., Krewer U., Kweon H.-J. The effect of the anode loading and method of MEA fabrication on DMFC performance // Fuel Cells. 2007. N 3. P. 238-345.
- Tang H., Wang S., Pan M., Jiang S.P., Ruan Y., Performance of DMFCs prepared by hot-pressed MEA and catalyst-coated membrane // Fuel Cell Bull. 2007. P. 12-16.
- Kortenaar M.V., Kolar Z.I., Goeij J.J.M., Frens G. Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde on Gold Studied by Differential Electrochemical Mass Spectrometry and Voltammetry // J. Electrochem. Soc. 2001. N 148(8). P. E327-E335.

А.А. Куртеева, Н.М. Богданович, Д.И. Бронин, Н.М. Поротникова, Г.К. Вдовин, А.А. Панкратов, С.М. Береснев, Л.А. Кузьмина

> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН Екатеринбург, Россия

# РЕГУЛИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФОРМИРОВАНИЯ НЕСУЩИХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ La(Sr)MnO<sub>3</sub>

#### АННОТАЦИЯ

Изучено влияние способа изготовления порошков La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM), их дисперсности, введения спекающих микродобавок и порообразователя на микроструктуру, электропроводность и возможность регулирования температуры формирования несущих катодов ТО-ТЭ. Показано, что температуру спекания подложек LSM до относительной плотности 65-70 % за счет перечисленных факторов можно изменять от 1050 до 1350-1400 °С. Установлено, что средний размер пор удается изменять в диапазоне от 0,4 до 2,5 мкм за счет варьирования удельной поверхности исходного порошка LSM и введения порообразователя. При 900 °С электропроводность несущих катодов из LSM возрастает с увеличением их относительной плотности с 50 % до 70 % примерно с 50 до 100 См/см и слабо зависит от дисперсности исходных порошков.

#### введение

В связи с интересом к ТОТЭ с пленочным электролитом существует необходимость в регулировании свойств проводящей пористой основы (в данном случае катодной подложки из LSM), предназначенной для формирования на ее поверхности слоя твердого электролита. Требования, предъявляемые к несущим электродам, заключаются в том, что для обеспечения достаточной газопроницаемости их пористость должна быть не ниже 30-35 %, несущий катод должен обладать достаточной электропроводностью и электрохимической активностью, чтобы электрические потери в элементе не были велики. Поскольку LSM обладает высокой способностью к спеканию, то температура формирования на нем газоплотной электролитной пленки не должна превышать1300 °С [1], иначе катодная подложка может потерять газонепроницаемость.

Цель настоящей работы – изучение возможности регулирования температуры формирования, микроструктуры и электропроводности несущих катодов из манганита лантана-стронция.

#### 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтезированы две партии порошков LSM по керамической и «полухимической» технологиям. По данным РФА порошки представляют собой однофазные твердые растворы типа перовскита с ромбоэдрическими искажениями.

В одной из серии экспериментов синтезированные исходные материалы размалывали в барабанах планетарной мельницы до удельной поверхности от 1-4,5 м<sup>2</sup>/г, изменяя режимы помола. В три электродные массы при помоле вводили 0,6 мас.% нанопорошка оксида меди с удельной поверхностью 10,3 м<sup>2</sup>/г. В другой серии экспериментов в порошок LSM, изготовленный по керамической технологии, с удельной поверхностью 1,2 м<sup>2</sup>/г вводили порошок графита марки «АРВ» (удельная поверхность 10,4 м<sup>2</sup>/г или 17,1 м<sup>2</sup>/г) в количестве 15 и 25 мас.%.

Из полученных порошков LSM методом полусухого прессования изготавливали образцы. Спрессованные образцы в зависимости от способа изготовления LSM, наличия спекающей добавки или порообразователя – графита, спекали при температуре от 1050 до 1400 °C и двухчасовой изотермической выдержке, после чего образцы шлифовали.

Плотность полученных несущих катодов определяли исходя из массы и геометрических размеров образцов и методом ртутной пикнометрии с парафинированием поверхности образца [2].

Относительную плотность образцов рассчитывали по формуле

$$\rho_{\rm OTH} = \rho / \rho_{\rm Kp} \cdot 100\%, \tag{1}$$

где  $\rho$  – плотность образца;  $\rho_{\kappa p}$  – кристаллографическая плотность LSM, рассчитанная из данных РФА (6,326 г/см<sup>3</sup>).

Общая пористость образцов вычислялась по выражению

$$\Pi = 100 - \rho_{\rm oth}, \% .$$
 (2)

Удельную поверхность порошков измеряли на приборе СОРБИ 4.1. путем сравнения объемов газаадсорбата, адсорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцами. Расчет удельной поверхности осуществляли по методу Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ) [2].

Объем, размер открытых пор, удельную поверхность, а также величину открытой пористости катодных подложек определяли методом ртутной порометрии на порометрической установке ПА-3М-11 [2].

Микрофотографии порошков LSM и изломов спеченных катодных подложек получены на сканирующем электронном микроскопе ISM–5900 LV.

Измерение электропроводности катодных подложек проводили четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 300-900 °C с изотермической выдержкой 10 мин в каждой точке.

#### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 2.1. Способность порошков LSM к спеканию

Зависимость температуры спекания несущих катодных подложек до относительной плотности 65-70 % от удельной поверхности исходных порошков LSM отражена на рис. 1.



Рис. 1. Зависимости температуры спекания катодных подложек LSM (1,3) и 99,4 % LSM+0,6 % CuO (2) до относительной плотности 65-70 % от удельной поверхности исходных порошков, изготовленных различными способами: 1,2 - керамический; 3 - «полухимический»

Во всех случаях, независимо от способа изготовления порошка и наличия добавки CuO, увеличение лисперсности порошка приводит к снижению температуры спекания образцов до желаемой плотности в 65-70 %. Введение нанопорошка оксида меди, имеющего высокую диффузионную способность и образующего при спекании образцов жидкую фазу, позволяет снизить температуру спекания образцов примерно на 100 °C. Этот эффект наблюдался нами ранее [3, 4]. Образцы, изготовленные из порошка, полученного «полухимическим» способом, имеют более высокую температуру спекания из-за меньшей исходной плотности «сырых» прессовок (48-50 % по сравнению с 56-58 % для керамической технологии получения LSM). Полученные результаты хорошо согласуются с представлениями о закономерностях процессов спекания [5].

Известно, что увеличение пористости и снижение способности к спеканию керамических материалов достигается при введении порообразователей, полностью выгорающих при обжиге [6, 7]. Влияние введения порообразователя в виде порошка графита различной дисперсности на плотность катодных подложек состава  $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ , изготовленных из манганита лантана-стронция с удельной поверхностью 1,2 м<sup>2</sup>/г и спеченных в интервале температур 1200-1400 °С, представлено на рис. 2.

Видно, что температура спекания образцов до одного и того же уровня плотности тем выше, чем больше количество добавленного графита. Различия в температурах спекания образцов без порообразователя и с добавлением графита составляет 125-180 °С для образцов с относительной плотностью в 65-70 %. Увеличение дисперсности порообразователя приводит к небольшому снижению температу-

ры спекания подложек, вероятно, из-за более легкого процесса «залечивания» мелких пор.



Рис. 2. Зависимость относительной плотности катодных подложек LSM от температуры спекания: I – без порообразователя; 2 – с 15% графита (удельная поверхность 10,4 м<sup>2</sup>/г); 3, 4 – с 25% графита (3 - удельная поверхность 17,1 м<sup>2</sup>/г, 4 - 10,4 м<sup>2</sup>/г)

#### 2.2 Микроструктура катодных подложек

Установлено, что исследуемые образцы имеют преимущественно мелкопористую структуру (рис. 3 и табл. 1).

Средний эквивалентный диаметр пор образцов, рассчитанный из распределений объема пор в предположении, что они имеют цилиндрическую форму, уменьшается с увеличением удельной поверхности исходных порошков (рис. 3). Так, увеличение удельной поверхности порошка LSM, изготовленного керамическим способом, с 1,2 м<sup>2</sup>/г до 3 м<sup>2</sup>/г позволяет уменьшить средний размер пор ~ в 1,5 раза. Использование порошков того же уровня дисперсности, приготовленных «полухимическим» способом, приводит к дополнительному уменьшению среднего размера пор ещё почти в 1,5 раза.



Рис. 3. Зависимости среднего эквивалентного диаметра пор катодных подложек от удельной поверхности исходных порошков LSM, изготовленных различными способами: 1- керамический; 2- «полухимический»

Электронная микроскопия слома катодных подложек (рис. 4) свидетельствует о существенном отличии микроструктуры образцов, изготовленных из порошков LSM, синтезированных керамическим и «полухимическим» способами.

Как видно из табл. 1, удельная поверхность катодных подложек тем выше, чем больше удельная поверхность исходного порошка. Сравнение величин открытой и общей пористости образцов говорят о небольшой доле закрытой пористости, что наблюдали и другие авторы [8]. Аналогичные закономерности наблюдаются и для образцов, изготовленных с введением порообразователя – графита (табл. 2). Введение порообразователя в порошок LSM при формировании образцов позволяет не только увеличить температуру обжига подложек, о чем говорилось выше, но и изменить их микроструктуру (табл. 2).

Таблица 1. Влияние способа изготовления и удельной поверхности порошка La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> на микроструктурные характеристики катодных подложек (здесь и далее аббревиатура РП означает «по данным ртутной порометрии»)

Способ	Удельная по-	Общая пористость, %		Открытая	Удельная поверхность	Объем пор с	
LSM	порошков, м <sup>2</sup> /г	Исходя из геометрии образца	РП	пористость (РП), %	катодных подложек (РП), м <sup>2</sup> /г	диаметром > 1 мкм, %	
Керамический	1,17	32,3	30,7	32,2	0,33	3,16	
	1,77	31,7	30,7	25,2	0,36	0,53	
	2,87	31,8	29,0	24,4	0,44	0,37	
«Полухими-	3,09	31,2	29,3	25,5	0,81	0,35	
ческий»	4,35	31,2	29,0	29,1	1,36	0,47	

*Таблица 2.* Влияние введения графита в порошок La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> на микроструктурные характеристики катодных подложек

Количество	Удельная поверх-ность	Температура	Общая пористость, %		Открытая по-	Удельная поверхность	Средний эквива-
графита, мас.%	ас.% графита, °C геометрии образца		РП	ристость (РП), катоднь % подлож (РП), м <sup>2</sup>	катодных подложек (РП), м <sup>2</sup> /г	лентный диа- метр пор, мкм	
0	-	1200	34,0	33,2	28,5	0,49	1,00
15	10,4	1350	36,7	33,8	34,2	0,82	2,00
25	10,4	1400	30,1	27,3	20,8	1,50	2,49
25	17,0	1400	28,6	26,0	23,7	0,96	2,61



Рис. 4. Электронные микрофотографии слома катодных подложек, изготовленных из порошков LSM с удельной поверхностью 3  $m^2/r$ , синтезированных керамическим (*a*) и «полухимическим» способами (*б*)

При введении порообразователя удельная поверхность образцов увеличивается в 2-3 раза, а средний диаметр пор – в 2-2,5 раза, что важно для уменьшения диффузионных затруднений в ТОТЭ [7]. При этом интервал распределения пор по размерам также увеличивается.

Данные электронной микроскопии показали, что благодаря повышению температуры спекания электродных подложек с порообразователем, частицы становятся более укрупненными и в большей степени контактируют между собой. Это приводит к увеличению механической прочности подложек, качественно оцененной нами при механической обработке образцов.

#### 2.3. Электропроводность катодных подложек

На рис. 5 представлены данные об удельной электропроводности катодных подложек с относительной плотностью 65-68 % при 900 °C в зависимости от удельной поверхности исходных порошков, изготовленных керамическим и «полухимическим» способами.



Рис. 5. Зависимости удельной электропроводности катодных подложек LSM (1,3) и 99,4% LSM + 0,6 % CuO (2) с относительной плотностью 65-68 % при 900 °C от удельной поверхности порошков, изготовленных различными способами: 1, 2-керамический; 3-«полухимический»

Прослеживается общая для всех образцов тенденция снижения удельной электропроводности с увеличением дисперсности исходного порошка. Для катодных подложек, в состав которых входит добавка оксида меди, эта зависимость выражена очень явно. Такое поведение связано с повышением количества границ зерен при увеличении дисперсности исходных порошков. Скорее всего, границы зерен являются местом сегрегации различных примесей, в том числе и от намола мелющих тел, который в зависимости от уровня диспергирования составляет 0,2-1,2 мас.%.

Электропроводность катодных подложек из  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  с относительной плотностью 65-68 % при температуре 900 °C примерно в 2-3 раза ниже, чем для материала LSM с плотностью выше 95 % (250-300 См/см) [3].



Рис. 6. Влияние относительной плотности катодных подложек LSM, сформированных с 25% графита с удельной поверхностями 17,1 м<sup>2</sup>/г (1) и 10,4 м<sup>2</sup>/г (2), с 15% графита с удельной поверхностью 10,4 м<sup>2</sup>/г (3) и без порообразователя (4), на величину удельной электропроводности при 900 °C

На рис. 6 приведены результаты изучения влияния относительной плотности несущих подложек, изготовленных из порошка LSM (удельная поверхность 1,2 м<sup>2</sup>/г) с введением и без введения порообразователя, на величину электропроводности при 900 °С. Независимо от наличия и количества порообразователя электропроводность образцов закономерно увеличивается с увеличением плотности, что в общем случае наблюдается для всех электротехнических материалов [9] и для манганитов лантанастронция в том числе [8, 10].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность создания катодных подложек из La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM) с пористостью 30-35 % для твердооксидных топливных элементов с пленочным электролитом при использовании различных условий их приготовления (керамический и «полухимический» способы синтеза исходных порошков, различный уровень их диспергирования, использование порообразователя, введение спекающей добавки). Показано, что за счет перечисленных факторов температуру спекания подложек LSM до относительной плотности 65-70 % можно изменять от 1050 до 1350-1400 °C, что позволит получать на таких подложках электролитные пленки из порошков с различной способностью к спеканию. Установлено, что средний эквивалентный размер пор можно изменять в диапазоне от 0,4 до 2,5 мкм за счет варьирования удельной поверхности исходного порошка LSM и введения графита в качестве порообразователя. Электропроводность катодных подложек из LSM при 900°C увеличивается с увеличением их относительной плотности с 50 % до 70 % примерно в 2 раза - с 50 до 100 См/см и снижается ~ на 10% при увеличении дисперсности исходных порошков LSM с 1 до  $4,5 \text{ м}^2/\text{г}$ .

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансирование работы по гранту № 08-03-01028 и С.В. Плаксину за проведение рентгенофазового анализа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Han M., Tang X., Yin H., Peng S.// J. Power Sources. 2007. V. 165. P. 757.
- 2. Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Ленинград: Химия, 1988. 175 с.
- Кожевникова Т.Р., Богданович Н.М., Неуймин А.Д., Журавлев Б.В. // Сб. научн. тр. «Ионика твердого тела». Екатеринбург: УИ «Наука», 1993. С. 65.
- 4. Кузин Б.Л., Богданович Н.М., Бронин Д.И. и др. Электрохимия. 2007. Т. 43. №8. С. 968.
- Ротенберг Б.А. Керамические конденсаторные диэлектрики. СПб: Изд. ОАО НИИ «Гириконд», 2000. 246 с.
- Кащеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Химическая технология огнеупоров. М.: Интермет Инжиниринг, 2007. 752 с.
- Yamahara K., Jacobson C.P., Visco S.J., De Jonghe L.C. // Solid States Ionics. 2005. V. 176. P. 451.
- Sahu A.K., Ghosh A., Suri A.K. // Ceramics International. 2009. V. 35. P. 2493.
- Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Изд. лит-ры по строительству. 1967. 499 с.
- 10. Kertesz M., Riess I., Tannhauser D.C., Langpape R., Rohr F.I. // J. Solid State Chem. 1982. V.42. P.125.

# А.В. Ладовский, Н.В. Коровин

Московский энергетический институт (технический университет), Россия

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРТАТИВНОГО ЗАРЯДНОГО УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С НЕПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ

#### АННОТАЦИЯ

Перспективным портативным зарядным устройсвом для портативных электронных устройств является водородо-воздушный портативный топливный элемент с картриджем-генератором водорода. Водород образуется при взаимодействии заложенных в картридж борогидрида натрия NaBH<sub>4</sub> и воды: NaBH<sub>4</sub> +  $2H_2O = NaBO_2 + 4H_2$ . В данной работе изучен процесс взаимодействия борогидрида натрия и воды в модельных условиях с применением катализаторов. Помимо этого исследовано электроокисление водорода, полученного в ходе гидролиза. Получено, что такой водород мало отличается от электролизного, что позволяет использовать в топливных элементах традиционные катализаторы. Также в ходе работы была разработана принципиальная схема источника тока на основе топливных элементов с непрямым окислением борогидрида натрия. Предполагается, что ПИТ, выполненный по данной схеме, будет иметь меньшую стоимость и массогабаритные характеристики по сравнению с существующими ПИТ.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наметилась тенденция к возрастанию энергетических потребностей портативных электронных устройств, которые получают все более широкое распространение [1].

В качестве источников тока для таких устройств применяются никель-металлогидридные и литийионные аккумуляторы, которые имеют высокие электрические и удельные характеристики, хорошую сохраняемость [2]. Но аккумуляторы уже не могут обеспечить длительную непрерывную работу устройств, а их перезаряд требует наличия электрической сети и занимает длительное время. Решением этих проблем могут стать портативные топливные элементы (ПТЭ) со сменным картриджем для хранения топлива, удельные характеристики и время непрерывной работы которых выше, чем у аккумуляторов. При выработке топлива осуществляется быстрая (порядка нескольких секунд) замена картриджа, что не требует наличия электрической сети [1].

На данный момент наибольшее распространение получили прямые метанольные топливные элементы (МТЭ), однако токсичность метанола, а также невысокие (по сравнению с системой водород-воздух) электрические параметры этой системы являются ее существенными недостатками [1].

Перспективным способом решения этих проблем представляется непрямое окисление топлива, при котором вначале из топлива получают водород, который затем окисляется в водородо-воздушном топливном элементе. Это позволяет избежать использования гро-

моздкой и тяжелой системы хранения водорода и использовать хорошо изученные водородо-воздушные топливные элементы, которые имеют высокие электрические параметры. Наиболее перспективным топливом представляется борогидрид натрия NaBH<sub>4</sub>, достоинствами которого является высокая емкость по водороду, чистота получаемого водорода, легкость хранения и транспортировки борогидрида [3-6]. Водород образуется при взаимодействии заложенных в картридж борогидрида натрия NaBH<sub>4</sub> и воды:

#### $NaBH_4 + 2H_2O = NaBO_2 + 4H_2.$

Использование ПТЭ в качестве источника тока для питания портативной техники требует разработки сложной системы регулирования, в связи с тем, что потребляемая устройством мощность изменяется во времени, поэтому решено использовать ПТЭ в качестве зарядного устройства. Зарядное устройство работает в строго определенном режиме, что позволяет упростить систему регулирования.

Целью данного исследования являлось изучение электроокисления водорода, полученного в ходе гидролиза борогидрида натрия. В задачу исследования входило как изучение в модельных условиях электроокисления водорода, полученного из борогидрида натрия, так и определение закономерностей процесса гидролиза борогидрида натрия. Также в ходе исследования была разработана принципиальная схема зарядного устройства с непрямым окислением борогидрида натрия.

#### 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 2.1. Исследование гидролиза борогидрида натрия

Анализ литературных данных показал, что в подавляющем количестве работ исследование гидролиза борогидрида натрия проводили в щелочной среде. Однако использование щелочного раствора борогидрида натрия в картридже-генераторе водорода обуславливает необходимость повышенных мер безопасности при изготовлении, работе и утилизации картриджа, кроме того, катализаторы гидролиза борогидрида натрия в щелочной среде сложны в изготовлении и дороги. Поэтому было принято решение проводить гидролиз борогидрида натрия в нейтральной среде (pH = 6-7), что позволило использовать простые и дешевые катализаторы.

В ходе экспериментов смешивали порошок борогидрида натрия и раствор прекурсора катализатора (NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> и их смесь (1:1) различных концентраций) в термостатируемом реакторе и определяли объем водорода, выделившегося при гидролизе, по изменению уровня жидкости в сообщающихся сосудах. В этом случае образование катализаторов происходило в начале процесса гидролиза путем восстановления хлоридов до металлов, далее процесс гидролиза протекал на свежеосажденных металлических катализаторах. Далее, если не указано особо, совместный процесс восстановления прекурсоров и гидролиз борогидрида натрия называли получением водорода из борогидрида натрия.

Выход водорода рассчитывали как отношение объема водорода, выделившегося за время опыта, к теоретически возможному объему водорода, который может быть получен от данной массы борогидрида. Среднюю скорость выделения водорода определяли как отношение объема водорода, выделившегося за время опыта, к времени опыта.

#### 2.2. Исследование электроокисления водорода

Исследования электроокисления водорода проводили в модельных условиях в трехэлектродной электрохимической ячейке путем записи поляризационных кривых и транзиентов тока окисления водорода. В качестве рабочего электрода использовали модельный газодиф-фузионный электрод, который представлял собой квадратную матрицу из графитовой гидро-фобизированной бумаги Toray площадью 1 см<sup>2</sup>. Для приготовления каталитической композиции к 2 мг катализатора (Pt чернь) приливали 500 мл этилового спирта и необходимое количество 5 %-ного раствора нафиона. Смесь подвергали ультразвуковой гомогенизации в течение 30 мин. Аликвоту полученной смеси наносили на электрод из расчета 80 мкг катализатора/см<sup>2</sup>. Использование Рt было обусловлено тем фактом, что этот катализатор, несмотря на высокую электрохимическую активность, обладает малой толерантностью к каталитическим ядам, поэтому, если получаемый водород не является чистым, это будет заметно по ухудшению характеристик катализатора.

Транзиенты тока окисления водорода снимали следующим образом: смещали потенциал рабочего электрода от стационарного значения на 0,3 В в анодную сторону и записывали изменение значений тока окисления водорода во времени.

Электрохимические измерения проводили при температуре 50 °C в 6М растворе КОН (причина использования щелочного раствора будет пояснена ниже), который готовили разбавлением бидистиллированной водой сухого КОН классификации «х.ч.». Все потенциалы представлены относительно обратимого водородного электрода (о.в.э.). При исследовании электроокисления гидролизного водорода концентрация прекурсоров была подобрана таким образом, чтобы скорость выделения водорода на этих прекурсоров соответствовала скорости подачи электролизного водорода.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны кривые зависимостей выхода водорода, объема выделившегося водорода и средней

скорости его выделения от концентрации NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> и их смеси в пропорции 1:1, которые, согласно литературным данным, могут быть использованы в качестве прекурсоров катализаторов процесса гидролиза борогидрида натрия. Как видно, выход водорода уменьшается при увеличении концентрации катализаторов, а скорость выделения водорода увеличивается. Уменьшение выхода водорода можно объяснить тем, что некоторое количество борогидрида натрия расходуется на восстановление прекурсоров. Согласно литературным данным, процесс восстановления CoCl<sub>2</sub> описывается следующим уравнением:

$$CoCl_2 + 2NaBH_4 + 3 H_2O = 6,25 H_2 + 0,5 [2Co \odot B] + 2NaCl + 1,5HBO_2.$$



(б)

Рис. 1. Кривые зависимостей выхода водорода (а) и средней скорости его выделения, отнесенной к массе борогидрида (б), от концентрации прекурсоров катализаторов в растворе

Если предположить, что часть борогидрида в соответствии с этим уравнением, участвует в восстановлении прекурсора, а часть затем гидролизуется на продукте восстановления 2CoB, то можно рассчитать выход водорода для различных концен-траций прекурсора. Расчет провели для концентраций 1 и 6%. Получили, что при концентрации прекурсора 1% реальное количество полученного водорода составило на 14 % меньше, чем определенное по уравнению восстановлению прекурсора, для концентрации 6% – на 12%. Таким образом, степень использования борогидрида в процессе получения из него водорода оценивается в 85 %. Увеличение скорости выделения водорода с концентрацией прекурсоров связано с увеличением количества активных центров, на которых протекает реакция гидролиза. Наиболышая скорость процесса получения водорода была достигнута при использовании в качестве прекурсора CoCl<sub>2</sub>. Зависимость скорости выделения водорода от концентрации прекурсоров имеет сложный характер, что может быть объяснено разным механизмом протекания реакции получения водорода при различной концентрации прекурсоров катализаторов.



Рис. 2. Кривые изменения скорости выделения (а) и выхода водорода (б) во времени в процессе получения водорода из борогидрида натрия при использовании различных прекурсоров. Соотношение борогидрид натрия/вода – 0,118 моль/моль. 50 °C

При проведении экспериментов также было установлено, что характер зависимостей выхода водорода и скорости его выделения при использовании в качестве прекурсоров смеси NiCl<sub>2</sub> и CoCl<sub>2</sub> практически не отличается от зависимостей, полученных при использовании в качестве прекурсора NiCl<sub>2</sub>. Это можно объяснить тем, что в процессе восстановления прекурсора происходило осаждение Ni на Co, т.к. Ni имеет более положительный потенциал. Это приводило к тому, что поверхность Co оказывалась недоступна для реагирующих частиц и присутствие Co не оказывало существенного влияния на процесс получения водорода.

Важной характеристикой процесса гидролиза является изменение его параметров во времени. На рис. 2 представлены кривые изменения во времени выхода водорода и скорости его выделения на различных катализаторах. Полученные кривые можно разделить на три участка. Первых участок длится примерно 10 мин от начала опыта. В этот период времени про-

исходит восстановление прекурсоров с одновременным выделением водорода, скорость выделения водорода падает во времени в связи с тем, что уменьшение концентрации прекурсора приводит к замедлению реакции его восстановления. Второй участок составляет период времени от 10 до 50 мин с начала опыта и характеризуется постоянством скорости выделения водорода при использовании в качестве прекурсоров NiCl<sub>2</sub> и смеси NiCl<sub>2</sub> и CoCl<sub>2</sub>. Этот участок соответствует процессу гидролиза борогидрида на продуктах восстановления прекурсоров. Скорость выделения водорода на этом участке при использовании в качестве прекурсора CoCl<sub>2</sub> несколько увеличивается во времени. Можно предположить, что это связано с тем, что выделяющийся водород способствует развитию поверхности катализатора. Третий участок начинается после истечения с начала опыта 50 мин и характеризуется уменьшением скорости выделения водорода в связи с исчерпанием запасов NaBH<sub>4</sub>. По результатам исследования процесса получения водорода из борогидрида натрия, можно сделать вывод, что использование CoCl<sub>2</sub> в качестве прекурсора представляется более предпочти-тельным, так как выход водорода в этом случае выше, чем при использовании других прекурсоров.



Рис. 3. Поляризационные кривые (а) и транзиенты тока окисления водорода, полученные на катализаторе Pt Aldrich в 6М КОН при температуре 60°С. *1* – электролизный водород; *2* – водород, полученный при гидролизе борогидрида натрия в 0,6 % растворе CoCl<sub>2</sub>; *3* - водород, полученный при гидролизе борогидрида натрия в 4 %-ном растворе NiCl<sub>2</sub>

На рис. З представлены поляризационные кривые и транзиенты тока окисления водорода, полученного в ходе гидролиза борогидрида натрия при использовании в качестве прекурсоров NiCl<sub>2</sub> и CoCl<sub>2</sub>. Для сравнения приведены поляризационные кривые и транзиенты тока окисления электролизного водорода. Как видно из рисунка, поляризационные кривые и транзиенты тока окисления водорода, полученного в ходе гидролиза борогидрида натрия, мало отличаются от данных, полученных при окисления электролизного водорода. Это говорит о том, что получаемый в ходе

гидролиза водород имеет практически такую же степень чистоты, что и электролизный водород, а это означает, что получаемый в ходе гидролиза борогидрида натрия водород можно использовать в традиционных топливных элементах.

Результаты исследования гидролиза борогидрида натрия и электроокисления получаемого водорода показали, что борогидрид натрия является перспективным топливом для зарядного устройства на основе топливных элементов, поэтому вторая часть исследования была посвящена разработке принципиальной схемы такого зарядного устройства, которая представлена на рис. 4. Зарядное устройство, выполненное по такой схеме, будет иметь меньшие массогабаритные характеристики и стоимость и более стабильные параметры выработки водорода благодаря применению топливных элементов с щелочным электролитом, что позволит избежать применения платиновых катализаторов; благодаря осуществлению рециркуляции водяного пара и водорода через анодные камеры топливных элементов и отсек с топливом, что позволит не использовать отдельный контур рециркуляции водорода и сепаратор для отделения воды от неиспользованного окислителя; благодаря тому, что смешение воды и топлива осуществляется в отсеке с топливом, то есть не потребуется использование отдельной камеры смешения.



Рис. 4. Принципиальная схема зарядного устройства на основе топливных элементов с непрямым окислением борогидрида натрия: 1 - БТЭ с щелочным электролитом; 2 -картридж-генератор водорода; 3 -отсек с топливом; 4 -отсек с водой; 5 -насос; 6 -клеммы; 7 -подающий трубопровод; 8 -обратный трубопровод; 9 -теплообменник; 10 -датчики давления и температуры водорода и водяного пара; 11 -вентилятор водорода; 12 -вентилятор воздуха; 13 -трубопровод подачи воздуха; 14, 15 -каналы подачи воздуха в БТЭ; 16 -клапан; 17 -теплообменник для охлаждения воздуха; 18 -теплообменник для охлаждения воздуха; 19 -система управления; 20 -аккумулятор

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы было получено, что наиболее перспективным прекурсором катализатора гидролиза борогидрида натрия является CoCl<sub>2</sub>, причем гидролиз протекает более полно при малых концентрациях катализатора. Скорость выделения водорода на этом катализаторе несколько увеличивается во времени. Показано, что окисление водорода, полученного в ходе гидролиза, протекает также легко, как и окисление электролизного водорода. Таким образом, борогидрид натрия представляется перспективным источником водорода для портативных водородо-воздушных топливных элементов с щелочным электролитом, так как выделение водорода из борогидрида протекает с достаточно высокой и практически постоянной скоростью, а получаемый водород окисляется так же легко, как и электролизный. Кроме того, возможность использования рециркуляции водорода и водяного пара позволит существенно уменьшить запас воды в картридже, что приведет к уменьшению массы и габаритов источника тока. Также в ходе работы была разработана принципиальная схема зарядного устройства на основе топливных элементов с непрямым окислением борогидрида натрия, использование которой позволит уменьшить стоимость и массогабаритные характеристики зарядного устройства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М.: Издательство МЭИ, 2005.
- Химические источники тока: Справочник / Под редакцией Н.В. Коровина и А.М. Скундина. М.: Издательство МЭИ, 2003.
- 3. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. Г. Химия гидридов. Л.: Издательство «Химия», 1969.
- 4. **Хайош А.** Комплексные гидриды в органической химии: Пер. с нем. Л.: Издательство «Химия», 1971.
- S. C. Amendola, P. Onnerud, M. T. Kelley, P. J. Petillo, S. L. Sharp-Goldman. A novel high power density borohydride-air fuel cell. // J. Power Sources. 1999. V. 84. P. 130-133.
- M. V. Mirkin, H. Yang, A. J. Bard. Borohydride oxidation at a gold electrode. // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139. N.8. P. 2212-2216.
- 7. Патент РФ на полезную модель №75897. Источник тока на основе топливных элементов с непрямым окислением топлива.

# И.А. Романов<sup>1</sup>, С.В. Митрохин<sup>2</sup>

Объединенный институт высоких температур РАН (1) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (2)

# РАЗРАБОТКА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СИСТЕМ ТВЕРДОФАЗНОГО ХРАНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА, ИНТЕГРИРОВАННЫХ С НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ

### АННОТАЦИЯ

Целью данного исследования является поиск и исследование сплавов для системы топливообеспечения полимер-электролитного топливного элемента.

В ходе исследований была построена принципиальная схема экспериментальной энергоустановки (рис.1), далее были сформулированы требования к системе хранения и очистки водорода исходя из потребностей топливного элемента.

На следующем этапе с помощью математического моделирования были рассчитаны составы сплавов AB<sub>5</sub>-типа с подходящими свойствами.

Третий этап исследования заключался в синтезе и исследовании водородсорбционных свойств сплавов. Кроме того, была проведена модификация составов сплавов для оптимизации их характеристик, поскольку исходные соединения не удовлетворяли поставленной задаче. В результате изучения водородсорбционных характеристик модифицированных сплавов для системы очистки был выбран сплав  $La_{0.5}Nd_{0.5}Al_{0.1}Fe_{0.4}Co_{0.2}Ni_{4.3}$ , а для системы хранения водорода -  $LaFe_{0.1}Mn_{0.3}Ni_{4.8}$ .

На последнем этапе исследований были проведены модельные эксперименты для изучения воздействия технического водорода на свойства сплавов и предложена методика их регенерации.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема обеспечения водородом энергоустановок на основе топливных элементов может быть решена с помощью интерметаллических соединений. Эти соединения избирательно поглощают водород и могут выделять его при необходимых условиях, таким образом, с их помощью возможно исключить водородные компрессоры и использовать паразитное тепло.



Рис. 1. Принципиальная схема энергоустановки с твердофазными системами очистки и хранения водорода на основе полимер-электролитного топливного элемента.

Экспериментальная энергоустановка (рис. 1) состоит из источника водорода системы твердофазного хранения и очистки водорода и полимерэлектролитного топливного элемента мощностью 5 кВт, соединенных последовательно. Для изменения температуры сплава в процессе абсорбции и десорбции водорода используется вода с температурой 293 и 353 К (25 и 80 °С соответственно).

Основными преимуществами данной схемы являются простота, надежность и безопасность. Кроме того, данная схема позволяет сформулировать следующие требования к сплавам для систем очистки и хранения водорода. К сплаву для системы очистки водорода были сформулированы следующие требования: 1 — давление абсорбции водорода при температуре 293 К должно быть ниже 1 атм для минимизации потерь при очистке; 2 — давление десорбции водорода при 353 К должно быть как можно выше для максимально эффективного питания системы хранения; 3 — сплав должен обладать высокой циклической стабильностью.

Сплав для системы хранения водорода должен удовлетворять следующим требованиям: 1 — обладать низким давлением абсорбции водорода при температуре 293 К для облегчения зарядки системы хранения; 2 — плато десорбции водорода при 353 К должно располагаться выше 6 атм, поскольку для питания топливного элемента необходим водород под давлением 6 атм; 3 — сплав должен обладать высокой циклической стабильностью.

#### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований были рассчитаны теоретические водородсорбционные характеристики сплавов для систем твердофазной очистки и хранения водорода. Далее, с помощью математического моделирования были рассчитаны составы сплавов с подходящими характеристиками.

Для расчета составов сплавов использовалась полуэмпирическая математическая модель [1], которая представляет термодинамические характеристики реакции десорбции водорода как сумму характеристик реакций хорошо изученных сплавов с определенными коэффициентами

Сплавы с наилучшими теоретическими свойствами (La\_{0.8}Ce\_{0.2}Mn\_{0.4}Co\_{0.1}Ni\_{4.5}, La\_{0.5}Nd\_{0.5}Al\_{0.2}Fe\_{0.3}Co\_{0.2}Ni\_{4.3} и LaMn\_{0.4}Co\_{0.3}Ni\_{4.3}) были синтезированы, после чего

с помощью установки, изображенной на рис. 2, были измерены их изотермы десорбции водорода.



Рис. 2. Схема установки для измерения изотерм десорбции водорода: *1* – баллон с водородом; *2-10* - вентили; *11*, *13*, *14* – автоклавы; *12* – аккумулятор водорода, заполненный LaNi<sub>5</sub>; *17* – датчик давления (0-1 атм); *18*, *19* – датчики давления (0-150 атм); *20*, *21* – датчики давления (0-10 атм)

Изотермы показали, что синтезированные сплавы не удовлетворяют сформулированным ранее требованиям, поэтому составы сплавов были модифицированы с помощью различных добавок и изменения стехиометрии.

В результате модификации была синтезирована группа сплавов, изотермы десорбции водорода, которых были измерены. После изучения изотерм десорбции водорода сплавы La<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>Al<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>4.3</sub> и LaFe<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.3</sub>Ni<sub>4.8</sub> были выбраны для систем очистки и хранения водорода соответственно.

Далее эти сплавы использовались в экспериментальных системах очистки и хранения водорода, интегрированных с 5 кВт полимер-электролитным топливным элементом.



Рис. 3. Зависимость относительной емкости сплавов от количества циклов абсорбции/десорбции с техническим водородом: *1* – первая серия, *2* –вторая серия, *3* – третья серия

На последнем этапе исследований экспериментально изучалось влияние чистоты водорода на водородсорбционные свойства сплавов. Было установлено, что при использовании технического водорода в течение 25 циклов абсорбции/десорбции водородная емкость сплавов падает до 30 % (рис. 3, 4).

Однако после проведения 7 циклов абсорбции/десорбции с водородом высокой чистоты при температуре 353 К (80 °С) водородная емкость сплавов восстанавливалась практически полностью.



Рис. 4. Регенерация водородной емкости сплавов в ходе циклирования с водородом высокой чистоты при 80 °C: 1 – первая серия, 2 – вторая серия, 3 – третья серия

#### 3. ВЫВОДЫ

В ходе проведенных исследований были изучены водородсорбционные свойства целого ряда сплавов AB<sub>5</sub>-типа на основе LaNi<sub>5</sub>

Были найдены и синтезированы сплавы для систем очистки и хранения водорода и использованы в экспериментальной энергоустановке.

Было экспериментально изучено влияние чистоты водорода на свойства сплавов и исследована методика восстановления сплавов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 T.N.Smirnova, S.V.Mitrokhin, V.N.Verbetsky. Hydrogen Interaction with Alloys of Ti(Zr)-Mn-V Systems Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. NATO Science Series II // Mathematics, Physics and Chemistry. 2002. Vol. 82. P. 107-112.

# Р.Б. Сивов<sup>1</sup>, Т.А. Зотов<sup>2</sup>, В.Н. Вербецкий<sup>2</sup>

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия Факультет наук о материалах (1), химический факультет (2)

### ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ (Zr-Ti)(Fe-Al)2

#### АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрено влияние легирования титаном и алюминием на структуру и водородсорбционные характеристики ИМС ZrFe<sub>2</sub>. Исследование проводилось методами РФА, РСМА и измерения изотерм абсорбции и десорбции водорода при давлениях до 3000 атм. Водородная емкость и равновесные давления десорбции водорода гидридов уменьшаются при увеличении содержания алюминия при постоянном соотношении титана и циркония. Увеличение содержания титана при постоянном содержании алюминия в сплавах также приводит к снижению водородной емкости, однако при этом значительно возрастает равновесное давление десорбции водорода гидридов. Были исследованы сплавы  $Zr_{1-x}Ti_x(Fe_{1-y}Al_y)_2$ при x = 0.2 - 0.8 и y = 0.05 - 0.4.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Применение высокого давления водорода при исследовании водородсорбционных характеристик интерметаллических соединений (ИМС) обусловлено несколькими причинами. Высокие давления позволяют провести взаимодействие с водородом интерметаллидов, которые до этого считались негидридообразующими, как, например, ZrFe<sub>2</sub>, ZrCo<sub>2</sub> [1, 2] и TiMn<sub>2</sub> [3]. Кроме этого, гидриды с высокими давлениями десорбции водорода являются отличным материалом для гидридных компрессоров – устройств, где создание высокого давления водорода достигается только за счет повышения температуры и вариации состава.

ИМС ZrFe<sub>2</sub> обладает достаточно высокой водородной емкостью – 1.7 масс.% H<sub>2</sub> при давлении 1800 атм [2]. Взаимодействовать с водородом неактивированный образец ZrFe<sub>2</sub> начинает только при давлении 800 атм, в то время как равновесные давления абсорбции и десорбции водорода активированного сплава на плато составляют 690 и 325 атм соответственно. Было предположено, что повысить водородную емкость возможно путем частичного замещения циркония и железа более легкими металлами – титаном и алюминием соответственно.

Влияние алюминия на водородсорбционные характеристики ИМС  $Zr(Fe_{1-y}Al_y)_2$  исследовалось в большом количестве работ [4-8]. Авторами [4-6] было показано, что исходный интерметаллид  $ZrFe_2$  практически не взаимодействуют с водородом, образуя при давлении 70 атм и комнатной температуре фазу  $ZrFe_2H_{0.15}$ , однако при относительно небольшом легировании алюминием резко увеличивается количество абсорбированного водорода и достигает максимума в районе y = 0.2 при давлении 40

атм и температуре 80 К (Zr(Fe<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>3</sub>). Дальнейшее введение алюминия вместо железа (v > 0.25) приводит к значительному уменьшению водородной емкости. Кроме того, увеличение содержания алюминия приводит к монотонному уменьшению равновесных давлений десорбции водорода на плато и увеличению энтальпии фазового перехода  $\beta \rightarrow$ α-раствор. Однако позднее в работах [1, 2] была доказана возможность получения гидрида ИМС ZrFe2 при более высоких давлениях, что отчасти ставит под сомнение результаты и закономерности, выведенные авторами работ [4-6]. Вместе с этим влияние на водородсорбционные характеристики одновременного легирования ИМС ZrFe<sub>2</sub> титаном и алюминием в литературе не описано. В настоящей работе исследовано взаимодействие с водородом псевдобинарных ИМС  $Zr_{1-x}Ti_x(Fe_{1-y}Al_y)_2$  (x = 0.2 – 0.8; y = = 0.05 - 0.4).

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы были приготовлены сплавлением шихты чистых металлов на медном водоохлаждаемом поду электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона под давлением 1 – 1.5 атм. С целью гомогенизации образцы переплавлялись 3-4 раза. Далее образцы подвергались гомогенизирующему отжигу в течение 240 ч при температуре 1173 К с последующей закалкой в холодной воде. Фазовый состав сплавов после отжига был определен методом рентгенофазового анализа (РФА). Уточнение диффракционных профилей проводилось с использованием метода Ритвельда.

Состав сплавов и их гомогенность также контролировали с помощью электронного микроскопа LEO Supra 50VP (катод с полевой эмиссией). Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с использованием системы Oxford INCA Energy+ (разрешение Si (Li) детектора 129 эВ на линии  $K_{\alpha}$ Mn 5.894 эВ).

Исследование водородсорбционных свойств ИМС проводилось методом построения изотерм абсорбции – десорбции водорода в координатах давление – состав на установке высокого давления до 3000 атм. Описание установки и методика проведения эксперимента изложены в работе [9].

Методом РФА были исследованы также и продукты гидрирования ИМС. Для пассивирования гидрида контейнер с образцом охлаждался жидким азотом и выдерживался на воздухе не менее 1 ч. Образец вынимался из азота непосредственно перед РФА, при этом время анализа было максимально коротким, но достаточным для определения периодов решетки гидридных фаз. Результаты РФА гидридов были использованы при построении РСизотерм для учета изменения объема образца при гидрировании.

#### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе были исследованы водородсорбционные характеристики 6 ИМС:  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Fe_{11/12}Al_{1/12})_2$ ,  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{1-y}Al_y)_2$  (у = 0.05, 0.2, 0.4) и  $Zr_{0.2}Ti_{0.8}$  (Fe<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>2</sub> (у = 0.1, 0.15). По данным РСМА состав всех образцов соответствовал запланированному. Рентгенофазовый анализ показал однофазность всех образцов (гексагональная фаза Лавеса C14), за исключением  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Fe_{11/12}Al_{1/12})_2$ , основной фазой в котором является кубическая фаза Лавеса C15 (85 масс.%). Рентгенографические данные исследованных образцов приведены в табл. 1. Видно, что увеличение содержания алюминия закономерно приводит к увеличению периодов решетки фазы Лавеса.

Таблица 1. Рентгенографические характеристики ИМС Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>2</sub>

ИМС	Фазовый	Периоды решетки			
	состав	a, Å	c, Å		
7. T: (F. A1.)	C15 85%	7.049(2)	-		
$Zr_{0.8}r_{0.2}(re_{11/12}Ar_{1/12})_2$	C14 15%	4.952(2)	8.076(5)		
Zr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> (Fe <sub>0.95</sub> Al <sub>0.05</sub> ) <sub>2</sub>	C14	4.906(0)	8.010(1)		
Zr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> (Fe <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub> ) <sub>2</sub>	C14	4.967(1)	8.085(9)		
Zr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> (Fe <sub>0.6</sub> Al <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub>	C14	5.037(6)	8.193(6)		
Zr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> ) <sub>2</sub>	C14	4.862(6)	7.914(5)		
$Zr_{0.2}Ti_{0.8}(Fe_{0.85}Al_{0.15})_2$	C14	4.878(3)	7.938(5)		

Почти все синтезированные сплавы реагируют с водородом (табл. 2). Водородная емкость ИМС  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Fe_{11/12}Al_{1/12})_2$  составляет 2.6 Н/ИМС (1.4 масс.% H<sub>2</sub>) в первом цикле, во втором цикле она возрастает до 2.8 Н/ИМС (1.5 масс.% H<sub>2</sub>) (рис. 1). При этом величины равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода на плато различаются незначительно.

Абсорбция водорода сплавами системы  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{1-y}Al_y)_2$  в первом цикле при комнатной температуре начинается при давлении 1940 атм для состава y = 0.05, сплавы состава y = 0.2, 0.4 начинают поглощать водород при давлении 105-110 атм. Изотермы десорбции водорода в системах  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{1-y}Al_y)_2$ -H<sub>2</sub> приведены на рис. 2-4.

Величины равновесного давления абсорбции и десорбции водорода на плато в первом цикле в системе  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{0.95}Al_{0.05})_2$ -H<sub>2</sub> при комнатной температуре составляют 1500 и 900 атм соответственно.



Рис. 1. Изотермы десорбции водорода в системе  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Fe_{11/12}Al_{1/12})_2\text{-}H_2$ 



Рис. 2. Изотермы десорбции водорода в системе  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{0.95}Al_{0.05})_2$ -H<sub>2</sub>



Рис. 3. Изотермы десорбции водорода в системе  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{0.8}Al_{0.2})_2\text{-}H_2$ 



Рис. 4. Изотермы десорбции водорода в системе  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{0.6}Al_{0.4})_2\text{-}H_2$
В третьем цикле абсорбции-десорбции водорода в данной системе величины равновесных давлений на плато соответствовали 1100 атм при абсорбции и 960 атм — при десорбции водорода, т.е. происходит уменьшение величины гистерезиса между изотермами абсорбции и десорбции водорода.

Изотермы абсорбции и десорбции водорода в первом и последующих циклах для сплавов y = 0.2, 0.4 фактически не отличались. Равновесное давление десорбции водорода на плато при комнатной температуре для  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{0.8}Al_{0.2})_2$  составляет 34 атм, а для  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{0.6}Al_{0.4})_2$  – около 1 атм.

С увеличением содержания алюминия в системе  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{1-y}Al_y)_2$ -H<sub>2</sub> происходит уменьшение величины гистерезиса давлений между изотермами абсорбции и десорбции водорода и наблюдается значительное уменьшение равновесного давления десорбции водорода на плато. Однако при этом происходит и значительное снижение емкости образцов.

 $Zr_{0.2}Ti_{0.8}(Fe_{0.9}Al_{0.1})_2$  с водородом не реагирует при давлениях до 2600 атм, тогда как взаимодейст-

вие с водородом для  $Zr_{0.2}Ti_{0.8}(Fe_{0.85}Al_{0.15})_2$  в первом цикле начиналось при давлении 1200 атм. Водородная емкость сплава достигла своего максимального значения только после второго цикла насыщения водородом и составила 2.0 Н/ИМС (1.3 масс.% H<sub>2</sub>) при давлении 1900 атм. При этом, как видно из изотерм, представленных на рис. 5, можно предположить, что двухфазный участок на изотермах при этом давлении не заканчивается, следовательно, при увеличении давления можно ожидать более высоких значений емкости.

Рентгенофазовый анализ гидридов ИМС  $Zr_{1-x}Ti_x(Fe_{1-y}Al_y)_2$  показал, что кристаллическая структура при поглощении водорода не изменяется. Как видно из табл. 2, при увеличении содержания алюминия наблюдается уменьшение величины  $\Delta V/V$  (относительного увеличения объема элементарной ячейки при гидрировании), что связано со снижением содержания водорода в гидридах.

ИМС	P <sub>0</sub> ,	Р1 абс/дес,	$P_e$ абс/дес,	Н/ИМС /	ΔH,	ΔЅ, Дж/	ΔV/V %
111110	атм	атм	атм	масс.% H <sub>2</sub>	кДж/моль Н <sub>2</sub>	(К моль H <sub>2</sub> )	±.,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
$Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Fe_{11/12}Al_{1/12})_2$	100	190/175	185/180	$2.8_{1050}/1.5$	18.3±1.0	106±5	23.0
$Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{0.95}Al_{0.05})_2$	1940	1500/900	1100/960	$2.8_{2600}/1.6$	16.0±1.7	117±6	22.6
$Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{0.8}Al_{0.2})_2$	110	-	35/34	$2.1_{1800}/1.2$	24.6±1.5	112±5	-
Zr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> (Fe <sub>0.6</sub> Al <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub>	105	-	-/1	1.61220/1.0	32.5±1.3	110±3	-
$Zr_{0.2}Ti_{0.8}(Fe_{0.9}Al_{0.1})_2$	>2600	-	-	-	-	-	-
$Zr_{0.2}Ti_{0.8}(Fe_{0.85}Al_{0.15})_2$	1200	960/840	950/910	2.01900/1.3	14.6±1.2	111±4	12.3

1	Габлица 2	. <b>Bo</b> ,	цородсо	рбционные	характе	ристики	сплавов	$Zr_{1-x}$	Tix	(Fe <sub>1</sub>	<sub>1-v</sub> Al	v)2
	,											

Примечания:

Р<sub>0</sub> – давление начала реакции гидрирования в первом цикле;

P<sub>1</sub> абс/дес – равновесные давления абсорбции и десорбции водорода на плато в первом цикле гидрирования;

• P<sub>e</sub> абс/дес – равновесные давления абсорбции и десорбции водорода на плато в третьем и последующих циклах гидрирования.



Рис. 5. Изотермы десорбции водорода в системе  $Zr_{0.2}Ti_{0.8}(Fe_{0.85}Al_{0.15})_2\text{-H}_2$ 

### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При анализе полученных данных по водородсорбционным характеристикам ИМС Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>2</sub> обнаружено, что с увеличением содержания титана в системе основными закономерностями являются увеличение равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода на плато и уменьшение энтальпии фазового перехода  $\beta \rightarrow \alpha$ -раствор. При этом уменьшается как атомное содержание водорода (H/ИМС) в гидридах, так и емкость, выраженная в масс.% H<sub>2</sub>.

Частичное замещение железа на алюминий в системе Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>(Fe<sub>1-v</sub>Al<sub>v</sub>)<sub>2</sub> приводит к значительному понижению емкости (во всех случаях), а также к увеличению энтальпии фазового перехода  $\beta \rightarrow$ α-раствор и уменьшению гистерезиса между изотермами абсорбции и десорбции водорода и давления, необходимого для начала гидрирования неактивированных образцов (при постоянном соотношении циркония и титана). Также необходимо отметить, что в системах с высоким содержанием алюминия ( $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{1-v}Al_v)_2$ -H<sub>2</sub>, v = 0.2, 0.4) плато, отвечающее фазовому переходу  $\beta \rightarrow \alpha$ -раствор, имеет большой наклон. Такой вид изотерм был отмечен и в работах [4-6], что связано с понижением критической температуры фазового перехода  $\beta \rightarrow$ α-раствор при повышении содержания алюминия.

На рис. 6 приведены зависимости равновесных давлений десорбции водорода на плато при комнатной температуре от содержания алюминия в системе  $Zr_{1-x}Ti_x(Fe_{1-y}Al_y)_2$ -H<sub>2</sub>. Кружками на рисунке обозначена зависимость для составов  $Zr(Fe_{1-y}Al_y)_2$  [4, 5]. В этот ряд результатов добавлена точка, отвечающая равновесному давлению десорбции водорода на плато ИМС  $ZrFe_2$  [2] (крестик на рис. 6). Как видно, она практически не выбивается из линейной зависимости, полученной авторами [4, 5]. Угловой коэффициент данной прямой равен -19.56. Квадратами обозначена зависимость равновесных давлений десорбции водорода на плато от состава для исследованных в настоящей работе образцов  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{1-y}Al_y)_2$ .



Рис. 6. Зависимости равновесных давлений десорбции водорода на плато при температуре 295 К от состава сплавов  $Zr(Fe_{1-y}Al_y)_2$  [2, 4, 5],  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}(Fe_{1-y}Al_y)_2$  и  $Zr_{0.2}Ti_{0.8}(Fe_{1-y}Al_y)_2$ 

Прямая, построенная с использованием полученных нами данных (ее угловой коэффициент -19.51), практически параллельна прямой, построенной по данным [2, 4, 5]. На график также нанесена точка, соответствующая составу  $Zr_{0.2}Ti_{0.8}(Fe_{0.85}Al_{0.15})_2$ , и точка, относящаяся к ИМС  $Zr_{0.2}Ti_{0.8}(Fe_{0.9}Al_{0.1})_2$ , полученная путем интерполяции прямой с учетом параллельности первым двум зависимостям (треугольники). Как видно, оценочное равновесное

давление десорбции на плато ИМС  $Zr_{0.2}Ti_{0.8}(Fe_{0.9}Al_{0.1})_2$  равно 2400 атм, что, как и было показано на практике, не дает возможности получить гидрид в условиях давлений до 3000 атм из-за высокой величины давления, необходимого для начала реакции гидрирования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Filipek S.M., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A., Jacob I., Marchuk I., Dorogova M., Hirata T., Kaszkur Z. Synthesis of novel deuterides in several Laves phases by using high pressure of gaseous deuterium // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 11261-11264.
- 2. Zotov T., Movlaev E., Mitrokhin S., Verbetsky V. Interaction in (Ti,Sc)Fe<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> and (Zr,Sc)Fe<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> systems // J. Alloys Comp. 2008. V. 459. P. 220–224.
- Klyamkin S.N., Verbetsky V.N., Demidov V.A. Thermodynamics of hydride formation and decomposition for TiMn<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> system at pressure up to 2000 atm // J. Alloys Comp. 1994. V. 205. P. L1-L2.
- Jacob I., Shaltiel D. The influence of Al on the hydrogen sorption properties of intermetallic compounds // Proc. 2 WHEC. 1978. V. 3. P. 1689-1706.
- Jacob I., Shaltiel D. Hydrogen absorption in Zr(Al<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> (B = Fe, Co) Laves phase compounds // Solid State Commun. 1978. V. 27. P. 175-180.
- Bereznitsky M., Jacob I., Bloch J., Mintz M.H. Thermodynamic and structural aspects of hydrogen absorption in the Zr(Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> system // J. Alloys Comp. 2003. V. 351. P. 180-183.
- Fujii F., Pourarian F., Wallace W.E. Effect of hydrogen absorption on the magnetic properties of Zr(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> compounds // J. Mag. Mag. Mat. 1982. V. 27. P. 215-220.
- Israel A., Jacob I. Kinetics and thermodynamics of hydrogen absorption in the Zr(Al<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>)<sub>2</sub> intermetallic compound // J. Alloys Comp. 1997. V. 260. P. 131-134.
- 9. Mitrokhin S., Zotov T., Movlaev E., Verbetsky V. Synthesis and properties of AB<sub>5</sub>-type hydrides at elevated pressure // J. Alloys Comp. 2007. V. 446-447. P. 603-605.

# Л.А. Фролова, Ю.А. Добровольский

Институт Проблем химической физики РАН, Россия

# Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> – КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ И СПИРТОВЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### АННОТАЦИЯ

В работе синтезированы Рt-катализаторы, нанесенные оксид олова, допированный оксидом на сурьмы Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub>. Исследована зависимость активности Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> в процессах окисления: водорода в присутствии СО, метанола и этанола от содержания платины в катализаторе. Особое внимание уделено изучению влияния концентрации топливных смесей H<sub>2</sub>/CO и спиртов на каталитические свойства Pt/Sn<Sb>O2. Электрохимические измерения проводились в полуячейке, моделирующей анод низкотемпературного топливного элемента с полимерным электролитом. Показано, что металл-оксидные катализаторы проявляют достаточно высокую активность в окислении метанола и этанола, а также толерантность к отравлению СО, сравнимую с PtRu-катализаторами. Найдено, что наиболее эффективны составы Pt/Sn<Sb>O2 с содержанием платины 5-10 масс. % Показано, что оптимальное содержание спиртов в топливе составляет около 0,5 М. При более низких концентрациях метанола и этанола мощность топливного элемента резко снижается.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия интерес к топливным элементам (ТЭ) с полимерным электролитом значительно возрос в связи с осознанием необходимости разработки новых, экологически безопасных источников энергии. К наиболее перспективным видам топлива можно отнести водород и низкомолекулярные спирты (метанол, этанол и пр.), последние особенно привлекательны в связи с их низкой стоимостью, химической активностью и высокой удельной энергией на единицу массы и объема. Гетерогенные катализаторы на основе платины общепризнанно являются наиболее активными в окислении водорода и небольших органических молекул [1-4]. Чтобы повысить эффективность использования дорогостоящего металла, его применяют в высокодисперсном состоянии. Однако Рt-катализаторы подвержены деградации при длительной работе в составе ТЭ, состоящей в агломерации частиц Рt и их отравлении прочно адсорбированными промежуточными продуктами окисления органических молекул (СО, формальдегид) [5, 6]. Для удаления таких адсорбатов с поверхности катализатора необходимо присутствие на соседних участках кислородсодержащих групп, которые могли бы их окислить 8]. Для повышения толерантности [7, Ptкатализаторов к СО применяют сплавы платины с другими элементами (Ru, Sn, Co, Cr, Fe и др.). В настоящее время самым эффективным электрокатализатором анода при использовании в качестве топлива H<sub>2</sub>/CO и метанола считается PtRu/C. Однако химическая устойчивость Pt-сплавов и сохранение их высокой дисперсности вызывает опасения.

стабилизации катализаторов Для В нанокристаллическом состоянии применяют носители с высокой площадью поверхности, например углеродные материалы, благодаря их развитой поверхности и высокой электронной проводимости. Однако это инертный материал, не участвующий в электрохимическом процессе, кроме того, он не достаточно стабилен в окислительных условиях [9, 10], а присутствие платины ещё более ускоряет коррозионные процессы [11, 12]. В последние годы большой интерес вызывают оксидные носители. В ряде случаев они могут играть активную роль в каталитической реакции, увеличивать толерантность к СО и стабильность нанокластеров металла [13-17]. Перспективным материалом для использования в качестве носителя является оксид олова, допированный сурьмой Sn<Sb>O2, обладающий химической и коррозионной стабильностью, а также высокой электронной проводимостью. Кроме того, на поверхности оксида олова адсорбция кислородсодержащих групп протекает при более низких потенциалах, чем на платине, что способствует активации электроокисления СО и спиртов [18 - 21]. Использование такого носителя могло бы позволить отказаться от применения сплавов. Однако несмотря на ряд преимуществ оксидных носителей в настоящее время все ещё недостаточно внимания уделяется разработке и усовершенствованию Ptоксидных катализаторов для использования в ТЭ.

При разработке новых типов катализаторов крайне важно учитывать, что при эксплуатации ТЭ с прямым окислением метанола и этанола существует опасность «cross-over»-эффекта, т.е. проникновения топлива в катодное пространство, что приводит к его окислению на катоде, отравлению и снижению характеристик элемента в целом [22]. Решением этой проблемы является снижение концентрации спирта в топливе. Поэтому одной из первых задач является определение рабочего диапазона концентрации топлива с минимальным содержанием спирта, при котором не происходит существенных потерь мощности.

В связи с этим целью работы являлось получение гетерогенных катализаторов  $Pt/Sn < Sb > O_2$  и исследование влияния их состава на каталитическую активность и стабильность в процессах окисления водорода в присутствии СО (H<sub>2</sub>/CO), метанола и этанола, а также изучение влияния концентра-

ции СО и спиртов на электрокаталитические характеристики Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub>.

# 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Синтез катализаторов Pt/Sn<Sb>O2

Твердые растворы оксида олова, допированного сурьмой Sn<Sb>O<sub>2</sub>·(Sb/Sn = 0.05) получали гидролизом водных растворов SnCl<sub>4</sub> и SbCl<sub>3</sub> раствором NaOH при температуре 100°C и pH ~ 1 в инертной атмосфере, промывали дистиллированной водой, сушили в вакууме при 60 °C в течение суток и затем отжигали на воздухе при 500 °C в течение 1 ч. Нанесение платины на поверхность оксида проводили путем восстановления металла из раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> в этиленгликоле при температуре 160 °C в инертной атмосфере. Содержание Pt в катализаторе варьировали от 5 до 35 % масс.

# 2.2. Физико-химические методы исследования

Для характеристики образцов использовали методы рентгенофазового анализа (Thermo ARL X'TRA). Удельную площадь поверхности оксидов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота (NOVA Quantachrome 3200). Морфологию и средний размер частиц анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (Zeiss LEO SUPRA 25). Содержание платины, а также примесей Cl<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup> на оксидах измеряли методами химического анализа. Проводимость оксидов регистрировали четырехконтактным методом с помощью циклической вольтамперметрии и импедансной спектроскопии.

# 2.3. Электрохимические методы исследования

Для исследования и контроля состояния поверхности катализаторов на границе каталитический слой / электролит использовался метод циклической вольтамперметрии (ЦВА). Оценка удельной поверхности активной платины в катализаторах Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> определялась по величине заряда, расходуемого на десорбцию СО и водорода из вольтамперных кривых, измеренных в трехэлектродной электрохимической ячейке по методике [23]. Рабочим электролитом служила 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; электродом сравнения – обратимый водородный (OBЭ) в том же растворе.

Регистрацию циклических вольтамперограмм проводили в области потенциалов (0.03  $\div$  1.2) В отн. ОВЭ со скоростями развертки потенциала (v) = 1, 5, 20, 50, 100, 200, 400 мВ/с в фоновом растворе электролита и растворах CH<sub>3</sub>OH и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 и 2 М). Циклические вольтамперограммы регистрировали после установления воспроизводимого вида (обычно после 5-го цикла). Измерение стационарных вольтамперметрных характеристик проводили во всем исследуемом диапазоне концентраций спиртов и смесей (H<sub>2</sub>/CO). Рабочий электролит и растворы спиртов перед из-

мерениями продували аргоном. Все эксперименты проводили при температуре 23 – 25 °C.

Подготовку электродов для электрохимических экспериментов готовили следующим образом: навеску катализатора смешивали с соответствующим количеством раствора «Nafion» <sup>®</sup> NRE-212, диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и затем наносили на поверхность газодиффузионного слоя Toray. Содержание иономера к катализатору составляло 10 масс. %, согласно нашей предыдущей работе такой состав каталитического слоя наиболее эффективен для данного катализатора [24]. Загрузка платины для экспериментов с газовыми смесями (H<sub>2</sub> / 20, 50 и 100 ppm CO) составляла 0.5 мг/см<sup>2</sup>, а при тестировании катализаторов в спиртовых растворах - 1 мг/см<sup>2</sup>. Электроды сушили на воздухе и закрепляли в электрохимической полуячейке, моделирующей анод низкотемпературного топливного элемента [18].

# 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

# 3.1. Физико-химические характеристики оксидных носителей и Pt-катализаторов

Полученные твердые растворы Sn<Sb>O<sub>2</sub> обладали рутилоподобной структурой (пр. гр. P4<sub>2</sub>/nmm). Расчет параметров элементарной ячейки Sn<Sb>O<sub>2</sub> показал увеличение их значений (a = 0.4742 ±  $\pm$  0.0001; c = 0.3192  $\pm$  0.0001 Å), по сравнению с не допированным SnO<sub>2</sub> (a = 0.473 $\pm$  0.0001; c = 0.3187 $\pm$   $\pm$  0.0001 Å), это согласуется и с литературными данными [25]. Известно, что сурьма в твердых растворах оксида олова находится в переменной валентности Sb<sup>3+</sup> / Sb<sup>5+</sup>, но при небольших степенях замещения преобладает степень окисления Sb<sup>3+</sup>. Введение сурьмы в SnO<sub>2</sub> способствует увеличению параметров ячейки, поскольку г<sub>Sb3+</sub> (0,076 нм) > г<sub>Sn4+</sub> (0,069 нм).

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) оксиды олова обладали узким распределением частиц по размеру со средним диаметром 150 нм (рис. 1,*a*). Удельная площадь поверхности Sn<Sb>O<sub>2</sub> после отжига составляла 100 м<sup>2</sup>/г (ВЭТ), а электронная проводимость - 3 См/см. Исследование морфологии катализаторов методом СЭМ показало равномерное распределение частиц Рt на поверхности оксидного носителя.



Рис. 1. Микрофотографии оксида  $Sn < Sb > O_2$  после отжига (а) и катализатора 5% Pt/Sn  $< Sb > O_2$  (б)

С уменьшением содержания металла в Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> средний размер кластеров платины снижался от 15 до 3 нм для 35 и 5 % Pt, соответственно (рис. 1, 6, табл. 1).

Химический анализ показал, что содержание платины в Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> соответствовало, исходному соотношению массы Pt к оксидному носителю до процедуры нанесения. Примеси Cl<sup>-</sup> и Na составляли < 0.01 и < 0.1% масс соответственно.

# **3.2.** Электрохимические характеристики катализаторов

<u>Окисление водорода и СО</u>. Наибольшей удельной поверхностью электрохимически доступной платины (рассчитанной по величине зарядов, расходуемых на десорбцию СО и водорода) обладали образцы с наименьшим содержанием металла 5 – 10 % (рис. 2).



Рис. 2. Зависимость площади активной поверхности  $Pt/Sn < Sb > O_2$  от состава катализатора (по десорбции):  $1 - CO; 2 - H_2$ )

Это согласуется и с данными сканирующей электронной микроскопии о более высокой дисперсии платиновых частиц на этих катализаторах.

На циклических вольтамперограммах, полученных на электродах Pt/Sn<Sb>O2 при десорбции CO  $(1M H_2SO_4, v = 10 \text{ мB/c})$  наблюдалось значительное уширение пиков, относящихся к процессу окисления СО и удаления его с поверхности катализатора (рис. 3). Это указывает на присутствие различных состояний активных участков на поверхности Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> На вольтамперограммах последнего пик при потенциале 0.4 В, отвечающий окислению слабо адсорбированной формы СО, был ярко выражен, в то время как для катализатора на углеродном носителе он едва наблюдался. Смещение всех пиков для Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> в более отрицательную область по сравнению с Pt/C может указывать на более легкое окисление как «слабо», так и «прочно» адсорбированной моноокиси углерода.

Этот эффект усиливался при снижении содержания платины в катализаторах на основе оксидного носителя и может быть объяснен увеличением площади границы раздела Pt / оксид и реализацией на ней так называемого «бифункционального» механизма, открытого вначале для PtRu-сплава, а зат е м



Рис. 3. ЦВА окислительной десорбции СО. Электроды: *1* – 5 % Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub>; *2* -10 % Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub>; *3* – 20 % Pt/C

приписанного и др. катализаторам, толерантным к CO. Этот механизм состоит в активации оксидом олова (или Ru) хемосорбции воды, способствующей электроокислению CO на соседних атомах Pt: Pt + CO = Pt – COarc.

$$Pt + CO = Pt - CO_{a,dc}$$
,  
 $Sn < Sb > O_2 = Sn < Sb > O_2 - OH_{a,dc} + H^+ + e^-$ ;

 $Pt-CO_{adc} + Sn < Sb > O_2 - OH_{adc} = CO_2 + H^+ + e^-.$ 

Помимо «бифункционального» механизма авторами [26] также предлагается электронный эффект (или эффект лиганда), предполагающий, что олово изменяет электронные свойства платины на границе раздела Pt/оксид. Это сопровождается смещением d-орбиталей платины, так что внесение второго элемента, отдающего электронную плотность, обеспечивает ослабление электронного взаимодействия между Pt и CO<sub>адс</sub>, облегчая взаимодействие монооксида углерода с кислородсодержащими группами и снижая потенциал электроокисления СО. В работе [27] высокую активность Pt/SnO<sub>x</sub>, сравнимую с PtRu катализаторами, связывают со слабой адсорбцией монооксида углерода на SnO<sub>x</sub>, за счет чего обеспечивается больше адсорбционных участков для кислородсодержащих групп.

На рис. 4 приведено сравнение поляризационных кривых; измеренных в полуячейке на Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> и Pt/C при окислении смесей водорода с различными концентрациями монооксида углерода.

В случае, когда примесь СО составляла более 50 ppm для Pt/C наблюдалось разделение кривой поляризации на две области. В первой более крутой спад связан с адсорбцией и окислением водорода и СО на электроде, вторая, более пологая область, обусловлена ускорением этих процессов. Это связано с переходом к потенциалам, при которых облегчается окисление CO<sub>адс</sub> до CO<sub>2</sub>.



Рис. 4. Поляризационные кривые для 5 %Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> и 20 %Pt/C, полученные при разном содержании CO в  $H_2$ 

Для Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> при всех концентрация CO токи окисления оказались выше, чем для Pt/C и резкого перепада зависимости тока окисления от потенциала не наблюдалось. Это говорит о более высокой толерантности металл-оксидного катализатора к отравлению монооксидом углерода по сравнению с Pt/C (рис. 4).



Рис. 5. Удельная мощность в полуячейке с различными катализаторами. Загрузка платины 0.5 мг/см<sup>2</sup>. Топливо - (H<sub>2</sub>/100 ppm CO)

При длительных испытаниях в полуячейке катализаторы  $Pt/Sn < Sb > O_2$  показали высокую стабильность каталитической активности окисления водорода в присутствии CO, сравнимую с характеристиками для коммерческого катализатора 20%PtRu/C (E-TEK) (табл. 1, рис. 5).

Таблица 1. Характеристики катализаторо	В
----------------------------------------	---

Катализатор	Диаметр	Металл,	W*,
	частиц Pt, нм	% масс	мВт/см <sup>2</sup>
Pt-Ru/C	$2 \pm 1$	20	320
	$3 \pm 1$	5	280
	$5\pm 2$	10	265
Pt/Sn <sb>O<sub>2</sub></sb>	8 ± 3	20	210
	$10 \pm 5$	30	180

	$15 \pm 5$	35	150
Pt/C	$2\pm 1$	20	203

\* - Удельная мощность в полуячейке после 4 часов тестирования, топливо - H<sub>2</sub>/100 ppm CO, E = 0.6 отн. ОВЭ.

Важно отметить, что лучшие характеристики металл-оксидных катализаторов были получены при содержании платины 5 масс. %, что согласуется с данными о зависимости от состава удельной поверхности электрохимически доступной платины в образцах Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub>.

<u>Окисление спиртов</u>. На рис. 6 приведены циклические вольтамперограммы, полученные на 5 % Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> и 20 %Pt/C (E-TEK) в растворах метанола (a) и этанола ( $\delta$ ).



Рис. 6. ЦВА, измеренные на Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> и Pt/C в 0.5 М растворах метанола (a) и этанола ( $\delta$ ). Электролит - 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

При прямом ходе кривой ЦВА анодная волна отвечает процессам окисления адсорбированных промежуточных продуктов спирта (дегидрированию адсорбатов и окислительной десорбции СО за счет реакции с кислородсодержащими группами на поверхности катализатора), спад тока при E > 0.9 B связан с формированием оксидной пленки на поверхности платины. На катодной ветви кривой (обратный ход ЦВА) происходит десорбция кислородных групп с поверхности платины, освобождение последней для адсорбции метанола и последующее его окисление. Уменьшение тока на катодной кривой при потенциалах ниже 0.6 В отн. ОВЭ вызвано уменьшением кислородсодержащих групп, образованных за счет хемосорбции воды на поверхности электрода. Стоит отметить, что потенциалы пиков окисления метанола и этанола для Pt/Sn<Sb>O2 были на ~0.3 В ниже, чем для Pt/C. Сравнение кривых окисления спиртов на обоих катализаторах показало смещение анодного и катодного пиков в анодную область (на 30-40 мВ) в случае применения этанола. Это может быть связано с большими затруднениями в адсорбции и окислении молекулы этанола по сравнению СН<sub>3</sub>ОН. Интересно, что несмотря на это переход от метанола к этанолу приводит к увеличению площадей пиков окисления, характеризующих количество электричества, затраченное на окисление органических молекул.



Рис. 7. Поляризационные кривые, измеренные в растворах с разной концентрацией метанола: *1* — 0.005; *2* — 0.01; *3* — 0.05; *4* — 0.1; *5* — 0.2; *6* — 0.5; *7* — 1; *8* — 2 М. Электролит – 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Процессы, наблюдаемые на ЦВА можно более детально описать при измерениях в стационарных режимах. На рис. 7 приведено сравнение поляризационных кривых, измеренных в потенциостатическом режиме в растворах с разной концентрацией метанола на электродах с катализаторами: 20 %Pt/C (E-TEK), 20 %Pt-Ru/C(E-TEK) и 5 % Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub>. Видно, что плотность тока в области потенциалов ниже 0,4 В (для Pt/C) и 0,2 В (для Pt-Ru/C и Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub>) не зависит от концентрации метанола. При этих потенциалах процесс, лимитирующий окисление органических молекул связан с затруднениями в образовании хемосорбированной воды на поверхности катализатора [28]. В более анодной

так называемой «двойнослойной» области (0.4<E<0.6) может протекать обратимая хемосорбция H<sub>2</sub>O, но покрытие поверхности платины адсорбированными OH- и O-содержащими группами ещё относительно низко, поэтому поверхность доступна для адсорбции метанола [28].

В этой области наблюдается увеличение тока окисления с ростом концентрации метанола, однако при содержании спирта более 0.5 ÷ 1 М, дальнейший рост тока не наблюдается. В работах [29 - 31] было показано, что на Pt/C для достижения предельных токов окисления достаточно концентрации метанола 2 М, что близко к полученным нами результатам. В соответствии с [32, 33] скорость определяющей стадией в области (0.2 ÷ 0.6 В) для PtRu/С и (0.2 ÷ 0.8 В) для Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> является реакция между Pt-CO и кислородсодержащими группами, адсорбированными на Ru или находящимися на границе Pt-оксид. Более высокие плотности тока при потенциалах 0.2 ÷ 0.6 В для PtRu/C и Pt/Sn<Sb>O2, по сравнению с Pt/C указывают на увеличение толерантности первых к промежуточным продуктам окисления.

В этой области на поверхности электрода протекают два конкурирующих процесса: адсорбция кислорода и спирта. Спад тока для Pt-Ru/C при потенциалах выше 0.6 В связан с образованием окислов рутения, блокирующих адсорбцию метанола на поверхности катализатора [28]. Для Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> дезактивация электрода за счет образования оксидной пленки не наблюдается, что может говорить о большей устойчивости металоксидного катализатора к коррозии.

Чтобы лучше понять характер процессов, лимитирующих окисление спирта на электродах Pt/Sn<Sb>O2 при разных концентрациях метанола, были измерены циклические вольтамперограммы при разных скоростях наложения потенциала. Из данных ЦВА были построены зависимости предельного тока анодной волны (Ia) (рис. 8) и потенциала полуволны окисления метанола (Еа) от скорости развертки потенциала (v) (рис. 9). Анализ данных показал, что при низкой концентрации метанола (0.005 М) наблюдалась зависимость Ia~v<sup>1/2</sup>, характерная для реакции, контролируемой массопереносом. Это может объясняться быстрым окислением СОалс при низкой степени заполнения поверхности [33]. При более высоком содержании СН<sub>3</sub>ОН зависимость предельного тока анодной волны окисления от скорости наложения потенциала более сложная с двумя линейными областями, не выходящими из начала координат. Это говорит о стадийности процесса окисления и наличии в механизме окисления неэлектрохимической стадии или процессов, скорость которых контролируется адсорбцией.

Анализ зависимости функции потенциала полуволны окисления (Ea) от скорости наложения потенциала при разных концентрациях метанола показал смещение пиков окисления в анодную область при увеличении v. Этот эффект менее выражен при относительно высоких концентрациях метанола (0.5÷1 M), что может объясняться меньшим влияни-



Рис. 8. Зависимость тока анодного пика от скорости развертки потенциала и концентрации метанола: 1 - 1 M; 2 - 0.5 M; 3 - 0.02 M; 4 - 0.005. Катализатор -5 %Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub>



Рис. 9. Зависимость потенциала анодного пика от скорости наложения потенциала и концентрации метанола: *I* - 1 M; 2 - 0.5 M; 3 - 0.02 M; 4 - 0.005. Катализатор – 5%Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub>

ем диффузии на процесс окисления при высоких концентрациях спирта.

Поляризационные кривые, измеренные в потенциостатическом режиме в растворах с разной концентрацией этанола на электродах с катализаторами: 20 %Pt/C (E-TEK), 20 %Pt-Ru/C(E-TEK) и 5 % Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> имели схожий вид с данными, полученными для метанола.

Минимальная концентрация этанола, достаточная для получения предельных токов окисления спирта также составляет около 0.5 М. При этом известно, что «cross-over»-эффект сильнее проявляется в случае использования метанола, поскольку мембраны «Nafion» менее проницаемы для  $C_2H_5OH$ , чем для  $CH_3OH$ . С этой точки зрения применение этанола в качестве топлива кажется более предпочтительным.

На рис. 10 представлены удельные мощности, полученные в потенциостатическом режиме (E=0.6 В отн. ОВЭ) при окислении растворов 0.5 М CH<sub>3</sub>OH и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH катализаторами Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> разного состава и 20 %PtRu/C (E-TEK).

Зависимость каталитической активности Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> от содержания платины коррелировала со значениями удельной площади активной поверхности катализаторов, наиболее эффективными также оказались составы 5-10 % Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub>. Активность металл-оксидных катализаторов при окисле-



Рис. 10. Удельная мощность в полуячейке при разных составах катализатора  $Pt/Sn<Sb>O_2$ , топливо: 0.5 M  $C_2H_5OH$  -1, 0.5M  $CH_3OH$  – 3. Для сравнения приведены данные для PtRu/C: в том же растворе для метанола – 3, этанола – 4

нии этанола оказалась выше, чем в случае применения метанола, это согласуется с результатами полученными методом ЦВА. Помимо большей энергоемкости этанола, этот эффект может быть приписан разной структуре чувствительности процессов адсорбции и каталитического окисления метанола и этанола на Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub>. Для разрешения этого вопроса требуются более детальные исследования.

# 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что металл-оксидные катализаторы Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> проявляют достаточно высокую каталитическую активность в окислении метанола и этанола, а также толерантность к отравлению CO, сравнимую с PtRu-катализаторами. Наибольшей активностью обладают составы Pt/Sn<Sb>O<sub>2</sub> с со-держанием платины 5-10 масс. %

Найдено, что оптимальная концентрация растворов спиртов, используемых в качестве топлива, для ТЭ с анодом на основе  $Pt/Sn < Sb > O_2$  составляет около 0,5 М.

# СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТЭ — топливный элемент

ЦВА- циклическая вольтамперограмма

*v* — скорость развертки потенциала

W – удельная мощность

Еа - потенциал полуволны окисления

Ia - предельный ток полуволны окисления

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- K.-Y. Chan, J. Ding, J. Ren, S., et.al. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells // Appl. Catal. 2003.Vol. B 46.-N 2.P. 273-285.
- K.-W. Park, J.-H. Choi, S.-A. Lee, et.al. PtRuRhNi nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell // J. Catal. 2004. Vol. 224. N. 2. P. 236-242.
- T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu. Tris(3,5-dimethylpyrazole)copper(II) nitrate: as an oxidation catalyst // J. Catal. 2005. Vol. 229. N. 1-2. P. 171-176.
- I.-S. Park, B. Choi, D.-S. Jung, Y.-E. Sung. Preparation and characterization of successively deposited Pt/Ru bimetallic electrocatalysts for the methanol oxidation // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 52. N. 4. P. 1683-1687.
- Parsons T.V. The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research // J Electroanal Chem. 1988. Vol. 257. N 9. P. 45.
- Lamy C, Lima A, LeRhun V. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC) // J Power Sources. 2002. Vol. 105. P. 283.
- Li X, Sabir I, Park J. A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal. // J Power Sources. 2007. Vol. 163. N 42. P. 933
- Wu J., Yuan X.Z., Wang H., et. al. Durability of PEM fuel cells // Hydrogen and Fuel Cells 2007 International Conference.- Canada, Vancouver, (Apr 29–May 3), 2007.
- Maass S., Finsterwalder F., Frank G. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes // Journal of Power Sources. 2008. Vol. 176. P. 444-451.
- K. Kinoshita. Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties. Wiley: New York, 1988. P. 319.
- 11. B. Merzougui, S. Swathirajan. Rotating Disk Electrode Investigations of Fuel Cell Catalyst Degradation Due to Potential Cycling in Acid Electrolyte // J. Electrochem. Soc. 2006.Vol. 153.P. A 2220.
- M. Cai, M.S. Ruthkosky, et. al. Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts // J. Power Sources. 2006. Vol. 160. .Is. 2. P. 977-986.
- T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, et. al. Substoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells // Electrochem. Commun. 2005. Vol. 7. N. 2. P. 183-188.
- 14. H. Chhina, S. An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells // J. Power Sources.- 2006. Vol. 161. N. 2. P. 893-900.
- A.L. Santos, D. Profeti, P. Olivi. Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO<sub>2</sub> thin films // Electrochim. Acta.2005.Vol. 50. N. 13. P. 2615-2621.
- 16. T. Okanishi, T. Matsui, T. Takeguchi, et al. Chemical interaction between Pt and SnO<sub>2</sub> and influence on adsorptive properties of carbon monoxide // Appl. Catal. A.2006. Vol 298.P. 181-187.
- 17. L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, et. al. Size-Controllable Synthesis of Monodispersed SnO<sub>2</sub> Nanoparticles and Application in Electrocatalysts // J. Phys. Chem. B.-2005. Vol. 109. N. 18. P. 8774.

- E. Antolini, F. Colmati, E.R. Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of Pt–Sn alloy catalysts // Electrochem. Commun. 2007. Vol. 9. P. 398-404.
- Kug-Seung Lee, In-Su Park. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles for direct alcohol fuel cells // Journal of Catalysis. 2008. Vol. 258. P. 143–152.
- 20. Jiang L., Colmenares L., Jusys Z, et. al. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO<sub>x</sub>/C catalysts with varied Pt:Sn ratio // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 53. N 1-2. P. 377–389
- 21. R. Venkataraman, H. R. Kunz, J. M. Fenton. Co-Tolerant, Sulfided Platinum Catalysts for PEMFCs // J. Electrochem. Soc. 2004. V.151. N. 5. P. A710.
- 22. Смолин А.В., Подловченко Б.И. // Электрохимия. 1998. Т. 34.С. 287
- 23. Фролова Л.А., Укше А.Е., Добровольский Ю.А. Влияние транспортных свойств композиционных каталитических материалов для анодов топливных элементов на их эффективность // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 8. С. 10-24.
- 24. J. Dryzek and A. Czapla. Free-electron parameters of sputtered noble metal films // Journal of Materials Science Letters. 1985. Vol. 4. C. 154-158.
- 25. E. Crabb, R. Marshall, Thompsett D. Carbon monoxide electr-oxidation properties of carbon-supported PtSn catalysts prepared using surface organometallic chemistry // J Electrochem Soc. 2000.Vol. 147. N. 7. P. 4440.
- 26. Russell A., Maniguet S., Mathew R., et. al. In situ X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction of fuel cell electrocatalysts // J Power Sources. 2001. Vol. 96. № 32. P. 226.
- P.S. Kauranen, E. Skou, J. Munk. Kinetics of methanol oxidation on carbon-supported Pt and Pt + Ru catalysts // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1996. Vol. 404. P. 1-13.
- 28. M. Gotz, H. Wendt. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformate gas // Electrochim. Acta. 1998. Vol. 43. P. 3637-3644.
- 29. A.S. Arico, P. Creti, H. Kim, et.al. Analysis of the Electrochemical Characteristics of a Direct Methanol Fuel Cell Based on a Pt-Ru/C Anode Catalyst // Electrochem. Soc. 1996. 143. P. 3950.
- W.H. Lizcano-Valbuena, et al. Methanol electrooxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt---Ru/C catalysts // Electrochimica Acta. 2002. Vol. 47. P. 3715-3722.
- 31. T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, et. al. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P 522.
- 32. Freelink, W. Visscher, J.A.R. Van Veen. On the role of Ru and Sn as promotors of methanol electro-oxidation over Pt // Surf. Sci. 1995. Vol. 335. P 353-360.
- 33. Gilman S. The mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum // J Phys Chem. 1964. Vol. 68. P. 70–80.

*Ю.Л. Ярополов, В.Н. Вербецкий, С.А. Никитин, А.С. Андреенко* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

# МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ RNi (R-Gd, Dy, Tb, Sm) И ИХ ГИДРИДОВ

# АННОТАЦИЯ

Исследовано взаимодействие соединений RNi с водородом и влияние гидрирования на магнитные свойства этих интерметаллидов. Тройные гидриды составов GdNiH<sub>3.2</sub>, TbNiH<sub>3.4</sub>, DyNiH<sub>3.4</sub>, SmNiH<sub>3.7</sub> были получены гидрированием исходных соединений при температуре 297 К и давлении водорода менее 1 атм. Тройные гидриды обладают орторомбической структурой типа CrB (пространственная группа Cmcm). Установлено, что внедрение водорода в структуру интерметаллических соединений RNi приводит к значительному увеличению объёма металлической матрицы, ослаблению ферромагнитного взаимодействия и понижению парамагнитной температуры Кюри.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения (ИМС) редкоземельных и переходных металлов привлекают значительное внимание исследователей благодаря возможности применения в самых разных областях. В последнее время возрос интерес к магнетокалорическим материалам, перспективным с точки зрения магнитного охлаждения. Магнетокалорический эффект (МКЭ) - это явление, наблюдаемое в виде нагревания или охлаждения материала при изменении напряженности магнитного поля, он присущ всем магнитным материалам и связан с упорядочением магнитной подрешетки при приложении магнитного поля и уменьшением магнитного вклада в энтропию материала. Такой эффект может быть использован для создания холодильных установок и кондиционеров нового типа.

Редкоземельные металлы и их соединения считаются наиболее подходящими для этих целей материалами, главным образом благодаря большим магнитным моментам. Поскольку температура магнитного перехода может быть близка к абсолютному нулю, возможно создание устройств, осуществляющих охлаждение до довольно низких температур. Таким образом, к примеру, происходит сжижение и разделение газов, в том числе и водорода. В связи с этим, основная задача таких исследований сводится к получению материалов с заданной температурой магнитного перехода и большим значением магнетокалорического эффекта вблизи этой точки.

Влияние водорода на магнитные свойства материалов может быть обусловлено разными факторами. С одной стороны, при гидрировании объем кристаллической решетки ИМС значительно возраста-

ет, расстояния между атомами металлов увеличиваются. Все типы обменных взаимодействий, возможные в соединениях R-3d (косвенный обмен между 4f-подоболочками P3 ионов через электроны проводимости и 3d-электроны, прямое обменное взаимодействие между 3d-электронами) зависят от расстояния между взаимодействующими электронами, а значит, и от геометрических параметров кристаллической решетки. В настоящее время теория не в состоянии сказать, как именно повлияет расширение решетки на d-d, f-d или f-f обмен в том или ином соединении. Экспериментальные исследования показывают, что в соединениях с высоким содержанием железа, например R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, RFe<sub>11</sub>Ti, геометрическое расширение решетки, вызванное гидрированием, как правило, усиливает d-d обмен: значительно возрастает температура Кюри, увеличивается магнитный момент атомов Fe [1-3]. В соединениях типа RFe2 с низким содержанием железа эффект обратный: при уменьшении объема элементарной ячейки температура Кюри растёт [4].

Значительное влияние на электронную структуру и распределение электронной плотности может оказывать изменение зарядового состояния атомов водорода, что также может привести к изменению магнитных свойств при гидрировании. Плотность электронов на уровне Ферми – один из основных факторов, определяющих магнетизм. Перераспределение электронной плотности в 3d-зоне проводимости при образовании гидридов влечет за собой изменение таковой на уровне Ферми [5,6]. Таким образом, гидрирование интерметаллидов может рассматриваться как довольно мощный инструмент модификации свойств уже известных материалов или новых соединений.

К настоящему времени взаимодействие водорода с интерметаллическими соединениями типа RNi исследовано недостаточно полно. Ранее в литературе приводились данные об исследовании процесса взаимодействия водорода с ИМС LaNi, YbNi, LuNi, ErNi, PrNi и CeNi [7-10]. Известно, что образование тройных гидридов этих ИМС проходит в мягких условиях (обычно при комнатной температуре и равновесном давлении ниже 0.1 МПа). Гидриды соединений LaNi, CeNi, PrNi сохраняют структуру исходных интерметаллидов (структурный тип CrB, пространственная группа (ПГ) Стст), внедрение атомов водорода приводит к увеличению объёма элементарных ячеек этих соединений. ИМС со структурой FeB (ПГ Pnma) претерпевают структурную перестройку при введении атомов водорода, их гидриды также обладают структурой типа CrB [7-11].

Магнитные свойства эквиатомных соединений редкоземельных металлов и никеля исследовались для ряда составов. Соединения никеля с редкоземельными металлами середины ряда (R= Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) являются ферромагнетиками с температурами Кюри ниже температуры кипения жидкого азота. Эффективные магнитные моменты этих соединений в расчете на атом редкоземельного металла близки к значениям магнитных моментов свободных ионов РЗМ. При измерениях намагниченности соединения SmNi величина сигнала в парамагнитной области с учетом погрешности эксперимента не позволяла корректно оценить эффективный момент и парамагнитную температуру Кюри [12]. Кроме того, известно, что ИМС DyNi, ErNi, HoNi и GdNi обладают большими значениями магнетокалорического эффекта (МКЭ) [5,6]. Магнитные свойства гидридов соединений RNi (R-Gd, Tb, Dy, Sm) ранее не исследовались.

Таким образом, основной целью данной работы явилось исследование процесса взаимодействия водорода с ИМС RNi и изучение магнитных свойств этих интерметаллидов и гидридов на их основе.

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интерметаллиды RNi были получены сплавлением шихты из исходных компонентов в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым катодом на медном поду с водяным охлаждением. Плавку проводили в атмосфере чистого аргона с использованием титанового геттера. Для повышения гомогенности образцы переплавляли 2-3 раза. В качестве исходных компонентов использовались: Ni (99.99 %) и редкоземельные металлы (99.90 %).

Синтез гидридов проводили в установке типа Сивертса при давлениях водорода до 10 атм и при комнатной температуре. Состав полученных гидридов рассчитывался по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Для определения фазового состава и параметров элементарной ячейки интерметаллидов и гидридов применялся рентгенографический анализ. Съемка образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре «Дрон-2» с использованием CuK<sub>a</sub> излучения.

Взаимодействие водорода с GdNi, TbNi, DyNi и SmNi протекает довольно легко при относительно низких давлениях водорода (давление в ходе гидрирования было около 1 атм) и при комнатной температуре. Тройные гидриды этих интерметаллидов обладают структурой типа CrB. В случае соединений GdNi и SmNi внедрение атомов водорода приводит лишь к расширению элементарной ячейки без изменения структуры соединений. В случае TbNi и DyNi образование гидридов, кроме того, сопровождается изменением структуры металлической подрешетки (переходом от структуры типа FeB к структуре CrB-типа). Это согласуется с имеющимися данными по тройным гидридам других ИМС RNi [7-11]. Параметры ячеек тройных гидридов приведены в табл. 1.

Измерения намагниченности проводили на вибрационном магнетометре в интервале температур от ~78 К до комнатной на образцах массой 150-400 мг в виде таблеток (гидриды) или сплавов (ИМС).

Состав	Структура	Параметры ячейки, Å	Z	V, Å <sup>3</sup>	$\Delta V/V$ , %
GdNi	CrB	a=3.778(4),b=10.337(6),c=4.238(5)	4	165.54(3)	-
GdNiH <sub>3.2</sub>	CrB	a=3.767(2),b=11.576(7),c=4.733(3)	4	206.45(2)	24.7
TbNi	TbNi (низкотемп.	a=21.31(2),b=4.211(4), c=5.454(2),	12	485.48(4)	-
	модификация)	$\beta = 97.43^{\circ}$			
TbNiH <sub>3.4</sub>	CrB	a=3.740(2),b=11.435(6),c=4.671(3)	4	202.88(2)	21.4
DyNi	FeB	a=7.025(4),b=4.181(3), c=5.445(2)	4	159.94(2)	-
DyNiH <sub>3.4</sub>	CrB	a=3.711(2),b=11.325(4),c=4.618(2)	4	199.00(2)	21.4
SmNi	CrB	a=3.782(3),b=10.375(4),c=4.301(2)	4	168.76(3)	-
SmNiH <sub>3.7</sub>	CrB	a=3.791(2),b=11.644(4),c=4.761(2)	4	210.15(2)	24.5

*Таблица 1.* Рентгенографические характеристики ИМС RNi и их гидридов (Z - число формульных единиц соединения на элементарную ячейку)

# 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При измерениях намагниченности образцов оказалось, что температуры магнитных переходов ниже температуры кипения жидкого азота. Основное внимание было уделено изучению магнитных свойств в парамагнитной области. Было установлено, что магнитная восприимчивость образцов (кроме SmNi и SmNiH<sub>3.7</sub>) в интервале температур 78-300 К изменяется в соответствии с законом Кюри-Вейсса  $\chi = C/(T-\Theta)$ , что позволяет оценить значения парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_P$  и рассчитать соответствующие значения эффективных магнитных моментов  $\mu_{\rm эф\phi}$ , приходящихся на формульную единицу соединения (табл.2). В целом, рассчитанные значения магнитных моментов для интерметаллических соединений совпадают с приведенными в литературе данными. При этом они очень близки к значениям магнитных моментов свободных ионов редкоземельных металлов. Это, по-видимому, говорит о том, что никель в этих соединениях немагнитен, и магнитные свойства соединений RNi обусловлены только вкладом атомов P3M.

Влияние водорода на свойства соединений GdNi, TbNi и DyNi сводится в основном к ослабле-

нию ферромагнитного взаимодействия в указанных интерметаллидах и понижению температур магнитных переходов соответствующих соединений (табл. 2). Это экспериментально проявляется в сильном снижении парамагнитных температур Кюри, которые характеризуют величину обменных взаимодействий. Исчезновение магнитного момента в 3dподрешетке в этих соединениях можно объяснить заполнением 3d-зоны никеля электронами, которые отдают атомы водорода в энергетические зоны металлической матрицы. Электронная оболочка атомов никеля  $(3d^8)$  близка к завершенной, и появление дополнительных электронов в 3d-зоне приводит к её заполнению: число 3d-электронов со спином +1/2 становится равным числу электронов со спином -1/2. В результате этого магнитный момент 3dподсистемы становится исчезающе малым, обменное взаимодействие сильно уменьшается, а основной вклад в магнетизм вносит подсистема атомов редкоземельных металлов.

Магнитные свойства соединений SmNi и SmNiH<sub>3.7</sub> отличаются от свойств вышеописанных образцов. В данном случае намагниченность гидрида при прочих равных условиях выше, чем у интерметаллида. Кроме того, полевая зависимость намагниченности гидрида сильно нелинейна как при 78 К, так и при комнатной температуре. Температурные зависимости обратной восприимчивости SmNi и гидрида также нелинейны и не могут быть описаны в рамках закона Кюри-Вейсса, что не позволяет рассчитать значения эффективных магнитных моментов и парамагнитные температуры Кюри для этих соединений.

*Таблица 2.* Магнитные свойства ИМС RNi и гидридов (μ<sub>эφφ</sub> – значения эффективных магнитных моментов соединений в расчете на атом P3M, μ(R) – магнитные моменты свободных ионов Ln<sup>3+</sup>)

R	$\mu_{ m op \phi},  \mu_{ m B}$		$\mu$ (R), $\mu_{B}$	$\Theta_P$ , K		T <sub>C</sub> , K	
SmNi	-	-	0.71	-	-	45 [12]	
SmNiH <sub>3.7</sub>	-	-		-	-	-	
GdNi	8.3	7.8-8.1 [5,12]	7.0	80	77 [12]	69-71 [5,12]	
GdNiH <sub>3.2</sub>	7.5	-		21	-	-	
TbNi	10.0	9.7 [12]	9.0	56	40 [12]	52 [12]	
TbNiH <sub>3.4</sub>	10.3	-		-12	-	-	
DyNi	10.3	10.7 [12]	10.0	51	64 [12]	59-62 [6,12]	
DyNiH <sub>3.4</sub>	10.1	-		3	-	-	

# СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ИМС- интерметаллическое соединение МКЭ- магнитокалорический эффект  $\mu_{э \varphi \varphi}$ . – значения эффективных магнитных моментов соединений в расчете на атом РЗМ  $\mu(R)$  – магнитные моменты свободных ионов  $Ln^{3+}$ 

 $\mu(\mathbf{R})$  – магнитные моменты своюдных ионов Lii  $\chi$  – магнитная восприимчивость

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nikitin S.A., Tereshina I.S., Verbetsky V.N., Salamova A.A. Transformation of magnetic phase diagram as a result of hydrogen and nitrogen atoms in crystalline lattice of RFe<sub>11</sub>Ti compounds // J.Alloys Comp. 2001. V.316. № 1-2. P. 46-50.
- Tereshina I.S., Nikitin S.A., Verbetsky V.N., Salamova A.A. Transformation of magnetic phase diagram as a result of hydrogen and nitrogen atoms in crystalline lattice of R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> // J. Alloys Comp. 2002. V. 336. P. 36-40.
- Никитин С.А., Терешина И.С. Влияние атомов внедрения на эффективные обменные поля в ферримагнитных соединениях редких земель и 3dпереходных металлов R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> и RFe<sub>11</sub>Ti // ФТТ. 2003. Т. 45. №10. С. 1850-1856.
- Дерягин А.В., Москалев В.Н., Мушников Н.В. Терентьев С.В. Влияние поглощенного водорода на магнитные свойства и кристаллическую структуру редкоземельных интерметаллических соединений RFe<sub>2</sub> // ФММ. 1984. Т. 57. С. 1086.
- Kumar P., Suresh K.G., Nigam A.K., Gutfleisc O. Large reversible magnetocaloric effect in RNi compounds // J.Phys.D: Appl.Phys. 2008. V.41. 245006.

- Tripathy S.K., Suresh K.G., Nirmala R., Nigam A.K., Malik S.K. Magnetocaloric effect in the intermetallic compound DyNi // Solid State Commun. 2005. V. 134. I. 5. P. 323-327.
- Bobet J.-L., Grigorova E., Chevalier B., Khrussanova M., Peshev P. Hydrogenation of CeNi: hydride formation, structure and magnetic properties // Intermetallics. 2006. V. 14. I. 2. P. 208-212.
- 8. Вербецкий В.Н., Каюмов Р.Р., Семененко К.Н. Взаимодействие с водородом двойных соединений La, Ce, Er с никелем // Металлы. 1991. № 6. С. 179-183.
- Ensslen K., Bucher E., Oesterreicher H. Hydrides and valence changes in some compounds of Yb-Ni, Yb-Pd and related systems // J. Less-Comm. Metals. 1983. V. 92. P. 343-353.
- 10. Сиротина Р.А., Каюмов Р.Р., Вербецкий В.Н. Калориметрическое исследование взаимодействия ErNi с водородом // Вестн. Моск.Ун-та. Сер.2. Химия. 1992. Т. 33. №6. С.597-600.
- Нейтронографическое исследование дейтерида La-NiD<sub>3.7</sub> /В.В. Бурнашева, В.А. Яртысь, Н.В. Фадеева и др. // Ж.неорган.химии. 1982. Т.27. №5. С. 1112-1116.
- 12. Walline R.E., Wallace W.E. Magnetic and structural characteristics of lanthanide-nickel compounds // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 6. P. 1587-1591.
- Abrahams S.C., Bernstein J.L., Sherwood R.C., Wernick J.H., Williams H.J. The crystal structure and magnetic properties of the rare-earth nickel (RNi) compounds // Phys. Chem. Solids. 1964. 25 (10). P. 1069.

Труды III Международного симпозиума по водородной энергетике Формат 60×84/8 Усл.-печ. л. 37, 5 Тираж 150 экз. Заказ ЗАО «Издательский дом МЭИ», 111250, Москва, Красноказарменная ул., д. 14