



SEMENOV INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА



Сборник тезисов

II Всероссийской
научно-практической конференции
с международным участием

«Водород. Технологии. Будущее»

25-27

Октября

2021



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

г. Томск

ВОДОРОД. ТЕХНОЛОГИИ. БУДУЩЕЕ

Сборник тезисов докладов
II Всероссийской конференции с международным участием

25–27 октября 2021 г.

УДК 620.92+661.96(063)

ББК 31.15+35.20л0

В62

Водород. Технологии. Будущее : сборник тезисов докладов II Всероссийской конференции с международным участием / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – 93 с.

ISBN 978-5-4387-1046-2

В сборнике представлены материалы II Всероссийской конференции с международным участием «Водород. Технологии. Будущее» по следующим направлениям исследований: технологии получения водорода; транспортировка и хранение водорода; использование водорода; взаимодействие водорода с конструкционными материалами и безопасность водородных технологий.

УДК 620.92+661.96(063)

ББК 31.15+35.20л0

Редакционная коллегия

А.М. Лидер, д. т. н.; заведующий кафедрой – руководитель отделения экспериментальной физики на правах кафедры Инженерной школы ядерных технологий НИ ТПУ;

В.Е. Губин, к. т. н.; замдиректора по развитию Инженерной школы энергетики НИ ТПУ;

М.С. Сыртанов, к. т. н.; доцент отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий НИ ТПУ.

Материалы сборника представлены в авторской редакции.

Авторы несут полную ответственность за достоверность информации
и возможность её опубликования в открытой печати

ISBN 978-5-4387-1046-2

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2021

Содержание

Секция 1 – Технологии получения водорода 8

<u>А.Ю. Алентьев, И.И. Пономарев, А.В. Волков, С.Д. Баженов</u> ПОЛИГЕТРОАРИЛЕН С БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА	9
<u>И.А. Артюх, А.А. Ререр, Л.Н. Скворцова</u> ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА ПУТЕМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ И ВИДИМОГО СВЕТА	10
<u>В.С. Арутюнов</u> РОЛЬ ГАЗОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОРОДА	11
<u>С.В. Афанасьев, С.П. Сергеев</u> УНИФИЦИРОВАННЫЙ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА	12
<u>А.В. Варезкин</u> МЕМБРАННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	13
<u>А.А. Ведягин, И.В. Мишаков, Е.В. Шелепова, Ю.И. Бауман</u> ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ: ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ	14
<u>А.Л. Габов, Н.А. Медведева, Н.Е. Скрыбина</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ В РЕАКЦИЯХ ВЫДЕЛЕНИЯ И СОРБЦИИ ВОДОРОДА.....	15
<u>М.А. Губанов, М.И. Иванцов, М.В. Куликова</u> ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ	16
<u>А.Ю. Зайченко, Д.Н. Подлесный, М.В. Цветков, Е.А. Салганский, М.В. Салганская</u> КОНВЕРСИЯ ИЗОПРОПАНОЛА В СИНГАЗ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ.....	17
<u>Н.А. Иванова, А.А. Зазыпкина, В.В. Тишкин, О.К. Алексеева</u> АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ	18
<u>А.И. Низовский, А.В. Куликов, В.И. Бухтияров</u> МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ КАРТРИДЖЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СПЛАВОВ АКТИВИРОВАННЫХ Ga-In ЭВТЕКТИКОЙ	19
<u>А.Г. Каренгин, А.А. Каренгин, А.А. Кузнецова, И.Ю. Новоселов</u> ПЛАЗОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ДИСПЕРСИОННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗООХЛАЖДАЕМЫХ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА	20
<u>Б.П. Адиев, Д.Р. Нурмухаметов, Н.В. Нелюбина, Г.М. Белокуров, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов</u> ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В ВОДЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ	21
<u>И. В. Кудрин</u> СПОСОБ ПОИСКОВ В НЕДРАХ ЗЕМЛИ СКОПЛЕНИЙ ГАЗООБРАЗНЫХ ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ	22
<u>Х.Б. Кушхов, М.Н. Лигидова</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА И ИХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДОМ И ПЛАТИНОЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ И ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	24
<u>М.Н. Ларичев, Н.С. Шайтура</u> ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ВОДОРОДА ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ВОДОЙ.....	25
<u>А.А. Марков, О.В. Меркулов, И.А. Леонидов, М.В. Патракеев</u> РАЗРАБОТКА МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА	26
<u>И.В. Мишаков, А.А. Ведягин, Ю.В. Шубин</u> ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ: КУДА ДЕВАТЬ УГЛЕРОД?	27
<u>В.Ф. Мышкин, С.А. Сосновский, В.А. Хан, А.В. Лукин</u>	

О ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ КОНДЕНСАЦИЕЙ УГЛЕРОДА В ЗОНЕ ЗАКАЛКИ ВОДОРОД - УГЛЕРОДНОЙ СМЕСИ	28
<u>А.В. Никитин, А.В. Озерский</u> ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА С НИЗКОЙ ЭМИССИЕЙ CO ₂	29
<u>А.Я. Пак, Ю.З. Васильева, А.А. Гумовская, Ж.С. Болатова</u> СИНТЕЗ КАРБИДОВ МЕТАЛЛОВ БЕЗВАКУУМНЫМ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА	30
<u>Д.Н. Подлесный, А.Ю. Зайченко, М.В. Цветков, Е.А. Салганский, М.В. Салганская</u> ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОТРАБОТАННОГО МАСЛА В РЕАКТОРЕ С ПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА	31
<u>А.И. Пушкарев, С.С. Полисадов, М.М. Анисимов, Ю. Струков</u> ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ МЕТАНА В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ	32
<u>Е.А. Салганский, М.В. Цветков, А.Ю. Зайченко, Д.Н. Подлесный, И.В. Седов</u> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЖИМОВ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА	33
<u>В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, Н.А. Сабирзянов</u> ЖИДКИЕ ГАЛЛИЕВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ АКТИВАЦИИ АЛЮМИНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ВОДОРОДА РАЗЛОЖЕНИЕМ ВОДЫ	34
<u>С.А. Сосновский, В.Ф. Мышкин, А.В. Лукин, Н.И. Головкин</u> РАЗРАБОТКА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССОВ НА АСИММЕТРИЧНОМ ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ В УСЛОВИЯХ РЕЗОНАНСНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ	35
<u>А.Я. Столяревский</u> АДИАБАТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ	36
<u>В.П. Толстой, М.В. Канева, Е.В. Батищева, Л.И. Кукло</u> НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ	37
<u>С. М. Фролов</u> ДЕТОНАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ	38
<u>М.В. Цветков, Е.А. Салганский, Д.Н. Подлесный, А.Ю. Зайченко, Ю.Ю. Цветкова, И.В. Седов</u> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИЕЙ БИОГАЗА	39
<u>Н.С. Шайгура, М.Н. Ларичев</u> СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПУТЁМ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ВОДОЙ	40
<u>C. Goswami, B.J. Borah, I.P. Prosvirin, I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, M.A. Kerzhentsev, P. Bharali</u> INTRIGUING ROLE OF CeO ₂ IN ENHANCING ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF Pd ₃ M/C (M = Co, Ni, Cu) IN DIRECT FORMIC ACID OXIDATION FOR HYDROGEN PRODUCTION	41

Секция 2 – Транспортировка и хранение водорода 42

<u>Ю.С. Нечаев, Е.А. Денисов, А.О. Чертаев, С.Ю. Давыдов</u> О НЕОБЫЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ ВОДОРОДА В ГРАФИТОВЫХ НАНОВОЛОКНАХ	43
<u>S.P. Verevkin</u> HYDROGEN OR NOT(HING)!! DOMESTIC HYDROGEN: TECHNOLOGY FOR SAFE HYDROGEN STORAGE AND RELIES	44
<u>Е.В. Аникина, В.П. Бескачко</u> УГЛЕРОДНЫЕ МЕТА-НАНОТРУБКИ КАК МАТЕРИАЛ-НАКОПИТЕЛЬ ВОДОРОДА: DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ	45
<u>Е.Ю. Аникина, В.Н. Вербецкий</u> ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ИМС: МЕТОД КАЛОРИМЕТРИИ КАЛЬВЕ	46
<u>А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, Б.П. Тарасов</u> МАГНИЙ-ГРАФЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ И ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА .	47
<u>Д.В. Блинов, В.И. Борзенко, А.В. Бездудный, А.Н. Казаков</u>	

СИСТЕМНАЯ ИНТЕГРАЦИЯ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ УСТРОЙСТВ С ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫМИ ТОПЛИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАМИ	48
<u>Д.Г. Видяев, Е.А. Борецкий, И.К. Зайцев, В.И. Иванов</u> АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК И УСЛОВИЙ ФАБРИКАЦИИ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ К ВОДОРОДУ ТАБЛЕТОК НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА	49
<u>А.А. Володин, А.А. Арбузов, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов</u> НИКЕЛЬ–МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА	50
<u>А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Л.Е. Калугин, Е.А. Ермолаева</u> ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ ВОДОРОДАККУМУЛИРУЮЩИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe-Ti ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ	51
<u>Д.О. Дуников, В.И. Борзенко</u> РАЗВИТИЕ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В РАМКАХ КОНЦЕПЦИИ POWER-TO-GAS И POWER-TO-X ...	52
<u>С.Н. Клямкин, С.В. Чувиков</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА АДСОРБЦИОННОГО ТИПА	53
<u>М.П. Крикунова, А.С. Кротов, Я.В. Самохвалов, Е.А. Сизов</u> СОВРЕМЕННЫЕ СИСТЕМЫ ОЖИЖЕНИЯ ВОДОРОДА	54
<u>М.В. Лотоцкий</u> МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ВОДОРОДНОЙ ПРОГРАММЕ ЮАР	55
<u>А.В. Лучкова, М.Е. Коннова</u> ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСФЕРНОГО ГИДРИРОВАНИЯ – ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ МЕТИЛЭТИЛКЕТОН – ДЕКАЛИН/БУТАНОЛ-2 – НАФТАЛИН	56
<u>Я.Ю. Малькова, А.А. Суворов, Н.Ю. Рубан</u> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ МОЩНОСТИ ВОДОРОДНОГО НАКОПИТЕЛЯ	57
<u>А.А. Миронова, Н.А. Медведева, Н.Е. Скрыбина, Д. Фрушар</u> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДОБАВКИ Zr_7Ni_{10} НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СПЛАВОВ $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$ И $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}+Zr_7Ni_{10}$ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА	58
<u>С.А. Можжухин, А.Р. Громов, А.А. Арбузов</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРИДА МАГНИЯ С ВОДОЙ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ	59
<u>О.В. Нецкина, О.В. Комова</u> КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА В ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОМ СОСТОЯНИИ	60
<u>А.М. Озерова</u> КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПУТЕМ ГИДРОЛИЗА БОРГИДРИДА НАТРИЯ И АММИНБОРАНА	61
<u>П.С. Потураев, Н.А. Медведева</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ AZ31 РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ	62
<u>М.А. Прохоренков, С.В. Митрохин</u> ГИДРИДЫ ИМС ФАЗ ЛАВЕСА С ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ДИССОЦИАЦИИ	63
<u>И.А. Романов, В.И. Борзенко, А.Н. Казаков</u> СРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА ОБРАЗЦАМИ СВОБОДНОЙ ЗАСЫПКИ МЕТАЛЛОГИДРИДА И КОМПАКТА НА ЕГО ОСНОВЕ	64
<u>А.Ю. Сергеев, В.И. Солодилов, В.И. Демичев, Р.А. Турусов, К.В. Михайловский</u> СИСТЕМЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ	65
<u>М.В. Таланов, В.М. Таланов</u> УПОРЯДОЧЕННЫЕ ФАЗЫ ЛАВЕСА (C15) КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА	68
<u>Б.П. Тарасов</u> АНАЛИЗ ВАРИАНТОВ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДОРОДА	69
<u>Я. Филинчук</u> КОМПЛЕКСНЫЕ ГИДРИДЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА: НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	70
<u>П.В. Фурсиков, А.А. Володин, А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, В.Н. Фокин, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов</u> МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ОБРАТИМОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА	71
<u>Д.А. Шляпин, В.А. Борисов, П.В. Снытников</u>	

АММИАК КАК НОСИТЕЛЬ «ЧИСТОГО» ВОДОРОДА	72
--	----

Секция 3 – Использование водорода 73

С.В. Беленов, В.Е. Гутерман, А.А. Алексеенко ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	74
Е.В. Герасимова, А.В. Левченко, Ю.А. Добровольский ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАТИНЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ СЛОЕ КАТОДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА	75
С.Н. Журавлев, Д.В. Котяев ПРИМЕНЕНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА НА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОМ ТРАНСПОРТЕ	76
С.Д. Замбалов ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА ГИБРИДНОЙ СИЛОВОЙ УСТАНОВКИ НА БАЗЕ РОТОРНО-ПОРШНЕВОГО ДВИГАТЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ТОПЛИВА	77
Д.М. Кадилов, К.В. Холин, И.Р. Низамеев, М.К. Кадилов РАЗРАБОТКА БИОМИМЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАННЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	78
А.В. Кузьмин, О.В. Елькин, Д.А. Козулин ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ	79
А.С. Мазной ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ПРИНЦИПЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО СЖИГАНИЯ ВОДОРОД-СОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВ	80
Р.Р. Назмутдинов, Д.В. Глухов, Т.Т. Зинкичева, Ш.А. Шермухамедов, М.Д. Бронштейн МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА: КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	81
И.Л. Растунова, А.Ю. Чеботов, И.А. Вораксо, Д.Д. Новрузова РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В НОВЫХ МЕМБРАННЫХ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ МЕМБРАННОГО ТИПА	82
А.А. Филимонова, А.В. Леонтьев, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВОДОРОДНЫХ ЗАПРАВОЧНЫХ СТАНЦИЙ В ТАТАРСТАНЕ	83

Секция 4 – Взаимодействие водорода с конструкционными материалами и безопасность водородных технологий 84

Ю.А. Абзаев ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ, МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ Тi-N	85
А.С. Буйновский, А.А. Клопотов, Е.К. Грачев, М.С. Сыртанов, Ю.А. Абзаев СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СПЛАВА РЗМ-Fe(Co), ПОЛУЧЕННОГО КАЛЬЦЕТЕРМИЧЕСКИМ ВНЕПЕЧНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИХ ФТОРИДОВ	86
Г.П. Грабовецкая ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ВОДОРОДОМ В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ	87
Д.Ю. Жапова, В.Н. Гришков, А.И. Лотков, Ю.П. Миронов, Р.С. Лаптев, Е.Г. Бармина, О.Н. Кашина ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НАВОДОРОЖИВАНИЯ В РАСТВОРЕ 0,9 NaCl НА ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА Ti _{49,4} Ni _{50,6} (ат.%).....	88
В.В. Ларионов, Ш. Сюй, А.А. Нерода ИССЛЕДОВАНИЕ МИРАЦИИ ВОДОРОДА В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ	89
А.И. Лотков, В.Н. Гришков, В.Н. Кудияров, Д.Ю. Жапова ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА	90
И.М. Молотов, А.И. Счастливец	

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЕНИЯ В ВОДОРОДОСЖИГАЮЩИХ УСТАНОВКАХ.....	91
<u>М.С. Сыртанов, Г.В. Гаранин, Е.Б. Кашкаров, Т.Л. Мурашкина</u>	
МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРНО- ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ ВОДОРОДА ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ..	92

СЕКЦИЯ 1



Технологии получения водорода

ПОЛИГЕТРОАРИЛЕНЬ С БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

А.Ю. Алентьев¹, И.И. Пономарев², А.В. Волков¹, С.Д. Баженов¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 29

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28
E-mail: Alentiev@ips.ac.ru

Переход современной промышленности на водородную энергетику ставит задачу разработки экономически эффективных процессов выделения водорода из промышленных газовых потоков. Однако применение энергосберегающих процессов мембранного газоразделения для этой цели сталкивается с серьезными трудностями. Так, наиболее распространенный промышленный метод получения водорода – это паровая конверсия метана (более 800 °С) с последующей реакцией водяного газа при 200–350 °С. Получаемая высокотемпературная газовая смесь содержит около 20% CO₂, метан, пары воды и некоторое количество СО. Энергетически выгодно было бы выделять водород из этой смеси при ее рабочей температуре. Тем не менее, для применения существующих на сегодняшний день полимерных мембран требуется охлаждать смесь до комнатной температуры, при которой полимерные мембранные материалы могут устойчиво функционировать. Одним из возможных способов решения данной задачи является применение термостойких и гидролитически стабильных полимеров, функционирующих при температурах 150–300 °С. Такими полимерами являются полигетероарилены, содержащие бензимидазольные фрагменты: полибензимидазолы (ПБИ) и полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ), содержащие бензимидазольный цикл в составе конденсированной гетероциклической системы. Полимеры этих классов имеют температуры стеклования выше 400 °С и обладают предельно высокой для органических полимеров термической и гидролитической стабильностью [1], что позволяет рассматривать их в качестве материалов газоразделительных мембран, функционирующих при температурах выше 200 °С. В последние годы за рубежом активно ведутся исследования в области применения ПБИ для этих целей, особенно, единственный коммерциализованный ПБИ на основе 3,3'-диаминобензидина и изофталевой кислоты (м-ПБИ), выпускаемый под торговой маркой Celazole® и применяемый для протонпроводящих мембран высокотемпературных водородных топливных элементов. По-видимому, на основе именно м-ПБИ фирма MTR в 2018–2021 гг провела разработку и готовит к коммерческому выпуску газоразделительные мембраны Proteus, предназначенные для разделения смесей, получаемых при паровой конверсии метана, при температурах 150–250 °С [2].

В ИНЭОС РАН синтезирован ряд пленко- и волокнообразующих ПБИ и ПНБИ, обладающих превосходными техническими характеристиками и отличных по химическому строению от промышленно выпускаемых аналогов за рубежом. В ИНХС РАН и ИНЭОС РАН ведутся исследования газоразделительных свойств этих полимеров. Синтезированные в ИНЭОС РАН ПНБИ уже продемонстрировали перспективные для разделения водородсодержащих смесей газоразделительные характеристики. В настоящее время ведутся исследования газоразделительных свойств ПБИ и ПНБИ при температурах 150–250 °С.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rusanov A.L., Komarova L.G., Ch. 5.21. High-Performance Heterocyclic Polymers. P. 537–596. in: Polymer Science: A Comprehensive Reference. Reference Work 2012. Cover for Polymer Science: A Comprehensive Reference. Editors-in-Chief: K. Matyjaszewski, M. Möller. V.5. Polycondensation. Ch. 5. Chemistry and Technology of Polycondensates. Elsevier. 2012.
2. <https://www.netl.doe.gov/plp/J-Kniep-MTR-Transformative-Membrane-Process.pdf>

ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА ПУТЕМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ И ВИДИМОГО СВЕТА

И.А. Артюх, А.А. Переп, Л.Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: ivan.artiukh@gmail.com

Введение. Один из наиболее распространённых подходов – это генерирование водорода из органических загрязнителей с их одновременной деградацией. В этой связи интересны Fe-содержащие керамические композиты, включающие полупроводниковые соединения, вследствие их эффективности и экономической выгоды. Композиты обеспечивают в растворе условия для окислительной системы фото-Фентона и с участием полупроводниковых фаз реализуется комбинированный гомогенно-гетерогенный каталитический процесс. Ранее нами была установлена фотокаталитическая активность композитов (Fe-BN, Fe-Si₃N₄, Fe-Si₃Al₃O₃N₅-Si₃N₄), полученных методом автоволнового горения ферросплавов в азоте (метод СВС) в процессах генерирования H₂ из органических веществ (НСООН, Н₂С₂О₄ и др.) при УФ облучении.

В данной работе проведено сравнение производительности генерирования H₂ под действием УФ и видимого облучения из карбоновых кислот и гидразина. Исследованы полупроводниковые композиты, синтезированные экологически чистым способом из промышленных отходов (см. таблицу 1). Композиты SiC и TiN были получены путём модификации керамической матрицы образцов на основе нитрида кремния и силона полупроводниковыми фазами SiC и TiN с целью улучшения фотокаталитических характеристик и смещения поглощения света в видимую область. Композиты BN и VN получены азотированием ферробора и феррованадия соответственно.

Синтез и характеристика композитов. Методика синтеза композитов описана в работе [1]. Проведена характеристика композитов методами рентгеновской дифракции, электронной спектроскопии диффузного отражения, растровой электронной микроскопии [2].

Выводы. Установлена высокая активность исследуемых композитов в процессе производства молекулярного водорода из органических веществ как под действием УФ, так и видимого света (Таблица). Эффективность фотокатализаторов обусловлена наличием полупроводниковых соединений и металлического железа в керамической матрице, что обеспечивает синергетический эффект при совмещении гомогенного и гетерогенного фотокатализа. Наиболее перспективными «жертвенными реагентами» являются Н₂С₂О₄ и N₂H₄ (700–2000 мкмоль/ч·г). Обнаружено, что высокая производительность композитов VN и BN при получении H₂ из Н₂С₂О₄ обусловлена большим содержанием железа и образованием в растворе фотоактивной ферриоксалатной системы с участием комплекса [Fe(C₂O₄)₃]³⁻, который подвергается фотолизу в диапазоне излучения лампы видимого света (400–500 нм) и с высоким квантовым выходом генерирует ·ОН-радикалы, окисляющие органические соединения с образованием H₂. Наибольшая производительность получения водорода (1500–2800 мкмоль/ч·г) была достигнута при использовании композита BN и гидразина.

Таблица. 1. Производительность генерирования H₂ (мкмоль/ч·г) в различных системах, содержащих растворы жертвенных реагентов и композиты, при облучении УФ и видимым светом (m_{kt} = 200 мг; V_{p-ра} = 20 мл; C(H₂O₂) = 0,001 М; τ = 20 мин)

№	Система	SiC	TiN	BN	VN
1	0,05 М Н ₂ С ₂ О ₄ / Н ₂ О ₂ /УФ	331	266	654	322
2	0,5 М Н ₂ С ₂ О ₄ / Н ₂ О ₂ /УФ	755	644	1200	756
3	0,5 М Н ₂ С ₂ О ₄ /Н ₂ О ₂ /вид.	660	190	1580	1070
4	0,1М НСООН/Н ₂ О ₂ /УФ	180	84	413	289
5	0,5 М НСООН/Н ₂ О ₂ /УФ	541	236	393	314
6	0,5 М НСООН/Н ₂ О ₂ /вид.	201	145	666	759
7	1,9 М НСООН/Н ₂ О ₂ /УФ	1639	796	1134	1205
8	0,01 М С ₆ Н ₈ О ₇ */Н ₂ О ₂ /УФ	257	438	256	307
9	0,5 М С ₄ Н ₆ О ₅ ^{2*} /Н ₂ О ₂ /УФ	821	716	563	311
10	0,2 М N ₂ H ₄ /Н ₂ О ₂ /УФ	331	592	2488	2787
11	0,2 М N ₂ H ₄ /Н ₂ О ₂ /вид.	345	139	1964	1685
12	1% С ₁₂ Н ₂₂ О ₁₁ ^{3*} рН 2/УФ	276	342	384	259
13	1% С ₁₂ Н ₂₂ О ₁₁ ^{3*} рН 2/вид.	157	62	247	225
14	НСООН (0,5 М)	386	228	315	623
15	0,5 М НСООН	11			

лимонная кислота, ^{2}яблочная кислота ^{3*}сахароза

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Skvortsova L. N., Batalova V. N., Chuklomina L. N., Mokrousov G. M. Use of composites based on boron nitride in combined photocatalytic process for generation of hydrogen and degradation of soluble organic substances // Rus. J. Appl. Chem. – 2014 – V. 87 – N. 5 – P. 561–566.
- 2 Skvortsova L. N., Artiukh I. A., Bolgaru K. A., Pichikov I. A. Photocatalytic Generation of Hydrogen from Organic Substances Using Iron-Containing Composites under the Conditions of UV and Visible Irradiation // Russian Journal of Applied Chemistry – 2020 – V. 93 – N. 7 – P. 960–966.

РОЛЬ ГАЗОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОРОДА

В.С. Арутюнов

Федеральный исследовательский центр химической физики Российской академии наук,
Россия, Москва, Косыгина 4, 119991

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Россия, Моск. обл., г. Черноголовка, пр-т Семенова 1, 142432,

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени
И.М. Губкина, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т 63, 119991,

E-mail: v_arutyunov@mail.ru

Проведена оценка объема промышленного производства водорода, необходимого для полного замещения ископаемых углеводородов, и минимального объема его производства для заметного снижения глобальной эмиссии CO_2 . Даже минимально необходимый объем более чем на порядок превышает его современное производство, и в несколько раз превышает объем его производства, который может быть обеспечен за счет полного использования потенциала гидроэнергетики или атомной энергетики. Проведена оценка потенциала возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в глобальном производстве водорода. Для производства водорода в объеме, необходимом для полного замещения ископаемых углеводородов за счет солнечной энергетики, при реальных значениях солнечной радиации на поверхности и кпд ее преобразования потребуется площадь в ~ 1 млн km^2 , что составляет примерно 1% всей земной суши. Производство такого же объема водорода на базе ветроэнергетики и биотоплива потребует минимум в десять раз большей площади. Изъятие таких площадей из природных экосистем, а также необходимость постоянного воспроизводства, замены и утилизации сложного оборудования, в том числе содержащего токсичные вещества, используемые при производстве ВИЭ, нанесет непоправимый ущерб окружающей среде. На этом фоне даже нынешние экологические проблемы покажутся незначительными. Кроме того, в земной коре нет не только необходимого количества редких элементов, используемых в производстве ВИЭ, но и обычных конструкционных материалов для создания такого объема оборудования [1, 2].

Единственный источник, который в настоящее время может обеспечить производство водорода в необходимых масштабах – газохимическая конверсия природного газа. Однако современные газохимические процессы требуют больших затрат энергии, что кратно увеличивает потребление первичных энергоресурсов, особенно если эти процессы дополняются секвестрированием образующегося при этом CO_2 . Поэтому до появления промышленной термоядерной энергетики реальное снижение углеродного следа может быть достигнуто только за счет повышения эффективности получения водорода в газохимических процессах его получения [3, 4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С. Лисичкин Г.В. Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? // Успехи химии. – 2017. – Т.86. – №8. – С. 777–804.
2. Арутюнов В.С. Концепция устойчивого развития и реальные вызовы цивилизации. // Вестник РАН. – 2021. – Т. 91. – №3. – С. 3–12.
3. Арутюнов В. Альтернативные энергоносители из углеводородных газов. // Энергетическая политика. – 2021. – №7 (161). – С. 56–69.
4. Арутюнов В. Российский акцент в мировом энергопереходе. // Энергетическая политика. – 2021. – №8. (162). – С. 30–41.

УНИФИЦИРОВАННЫЙ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА

С.В. Афанасьев¹, С.П. Сергеев²

¹Публичное акционерное общество «Тольяттиазот», ²ОАО «ГИАП», г. Москва

Россия, г.Тольятти, Поволжское шоссе, 32, 445045

E-mail: svaf77@mail.ru

Используемые ныне способы получения синтез-газа, обогащенного водородом и монооксидом углерода, основаны на каталитическом риформинге углеводородсодержащего сырья, подаваемого с водяным паром в обогреваемые трубы реактора с загруженным катализатором. Узким местом в указанном процессе является повышенный расход топлива на поддержание необходимой температуры в печах риформинга и значительные объемы выбрасываемых дымовых газов в результате сжигания топлива [1-3].

Эти недостатки устранены в предложенном унифицированном энергосберегающем способе получения водорода путём каталитической пароуглеводородной конверсии природного газа [4].

Инновационное решение основано на том, что дымовой газ, получаемый от сжигания топлива с окислителем, используют в качестве теплоносителя для снабжения энергией стадии каталитического риформинга углеводородов, направляя его в каскад реакторов: сначала в первый реактор, в котором теплообмен происходит преимущественно за счет радиационной составляющей, а затем – во второй и последующие реакторы, в которых теплообмен происходит преимущественно за счет конвективной составляющей коэффициента теплоотдачи.

Каталитические реакторы отличаются от известных тем, что в первом из них теплопередача в основном осуществляется радиационным теплообменом (80–97%), а во втором определяющим фактором является конвективный теплообмен. На долю радиационного теплообмена во втором реакторе приходится 5–20% от переданного тепла. Второй реактор может содержать одну или более ступеней с целью увеличения степени конверсии и использования тепла дымового газа.

В результате реализации разработанного способа в реакторах **1** и **2** образуется смесь газов при температуре 873⁰С и давлении 26,9 ата, следующего состава, % об : CO₂-5,48, CO-8,37, H₂-47,49, N₂-0,331, H₂O-35,68, CH₄-2,64, Ar-0,003. Образующиеся дымовые газы не содержат оксидов серы и азота и могут быть переработаны по технологии, изложенной в [4,5].

Полученный синтез-газ подвергают затем обработке по стандартной схеме, включающей средне- и низкотемпературную конверсию СО и другие технологические стадии. При этом в аппарат вторичного риформинга подают водородсодержащую газовую смесь из реакторов **1** и **2** совместно с воздухом или кислородом. В результате вырабатывают синтез-газ следующего состава, % об : H₂-74,00, N₂-24,64, Ar-0,353, CH₄-0,673.

Реализация предложенного инновационного способа дает возможность создать производство водорода со следующими показателями:

1. Энергопотребление. Природный газ (в пересчете на метан) 388,3 нм³ на 1000 нм³ H₂. Энергетический эквивалент - 3,153 Гкал/1000 нм³ H₂. Известные мировые технологии - 484,3÷496,4 нм³ на 1000 нм³ H₂, или в 1,247 раза больше.

2. Экологическая толерантность. Выбросы дымового газа в атмосферу - 1254 нм³ на 1000 нм³ природного газа или на ~ 25% меньше, чем в известных технологиях.

Это открывает реальные шаги по сокращению воздействия парниковых газов на изменение климата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Г., Обысов А.В., Дульнев А.В. Промышленный катализ в газохимии. Монография. Под ред. д.т.н. С.В. Афанасьева / Самара: Изд. СНЦ РАН. 2018. 160 с.
2. Пат. 2535826. МПК C01B 3/38, B01J 23/755. Способ получения синтез-газа паровой конверсией углеводородов /С.В. Афанасьев, С.В. Махлай, С.А. Калинин, А.В. Обысов, А.В. Дульнев, С.П. Сергеев, О.С. Рощенко. Заявлено: 04.12.2012; Опубл. 20.12.2014. Бюл. №35 – 2 с.
3. Афанасьев С.В., Рощенко О.С., Сергеев С.П. Технология получения синтез-газа паровой конверсией углеводородов// Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. – 2016. – №6. – С.30–32.
4. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Г., Обысов А.В., Дульнев А.В. Каталитические процессы в газохимии. Монография. Под ред. д.т.н. С.В. Афанасьева / Самара: Изд-во СНЦ РАН. 2021. – 244 с.

МЕМБРАННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

А.В. Варезкин

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,

Россия, г. Москва, Миусская площадь, 9, 125047

E-mail: ale-varezhkin@yandex.ru

Наиболее разработанным промышленным способом производства водорода является паровая конверсия метана (ПКМ), которая, по сравнению с другими методами получения водорода, дает больший объем выбросов диоксида углерода в атмосферу. Это, в частности, происходит из-за того, что для поддержания эндотермического процесса ПКМ сжигается 35-50% сырьевого метана [1-3].

Для экономии природного газа и исключения выбросов продуктов сжигания в окружающую среду госкорпорация «Росатом» предлагает технологию ПКМ с подводом тепла от высокотемпературного газоохлаждаемого реактора (ВТГР) на специальных атомных энерготехнологических станциях. Один модуль ВТГР с тепловой мощностью 200 МВт может обеспечить производство около 100 тысяч тонн водорода в год [4].

В технологической цепочке процесса ПКМ необходимо провести разделение газовых смесей между реактором дополнительной конверсии и реактором метанирования, а также после реактора метанирования. В первом случае нужно отделить водород от оксидов углерода, а во втором – от метана.

В проекте атомно-водородных комплексов с ВТГР разделение газовых смесей планируется осуществлять как абсорбционным методом с использованием моноэтаноламина, а также мембранным и адсорбционным (в варианте короткоциклового адсорбция - КЦА) методами.

Мембранный метод имеет преимущества перед абсорбционной очисткой и КЦА, которые, главным образом, определяются снижением энергетических затрат и относительной простотой оборудования при концентрировании водорода до 99,9 %. Главный недостаток мембранного метода –

отсутствие промышленного производства необходимых полимерных мембран в РФ: по состоянию на октябрь 2020 г. абсолютно все отечественные компании, которые имели отношение к оборудованию для производства водорода с применением мембран, использовали импортные мембранные модули [5].

Для мембранного выделения водорода из продуктов реакции ПКМ необходимы полимерные газоразделительные мембраны в виде полого волокна с внешним диаметром менее 500 мкм, причем уменьшение внешнего диаметра мембраны существенно увеличивает трудоемкость процесса их изготовления в целом, а также повышает требования к используемому оборудованию [6].

Из коммерчески доступных на отечественном рынке полимеров можно изготовить мембрану со следующей селективностью (при температуре 20 °C) по водороду по отношению к другим компонентам продуктов реакции ПКМ: H_2/CO – 40-50; H_2/CH_4 – около 100, H_2/CO_2 – 2,5–3,8. При этом поток водорода, в зависимости от качества изготовленной мембраны, составит 150–250 $dm^3(н.у.) \cdot m^{-2} \cdot час^{-1} \cdot ат^{-1}$. В частности в РХТУ им. Д.И.Менделеева на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики разработана мембрана с внешним диаметром 400 мкм, с собственной селективностью по метану порядка 100 ± 23 и производительностью $150 \pm 12 dm^3(н.у.) \cdot час^{-1} \cdot m^{-2} \cdot ат$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marbán G., Valdés-solis T. Towards the Hydrogen Economy? // Int.J.Hydrog.Energy. – 2007. – V.32. – № 11. – P. 1625–1637.
2. Егоров А. Перепись водорода [I корпоративный журнал ПАО «Газпром» – 2019. – №9. – С.42–43.]. – Режим доступа: <https://nangs.org/news/industry-media/zhurnal-gazprom-9-sentyabr-2019-pdf-gazprom>
3. Holladay J.D., HuD.L., KingY.W. An overview of hydrogen production technologies // Catalysis Today. – 2009. – V.139. – Issue 4. – P. 244–260.
4. Пономарев-Степной Н.Н., Алексеев С.В., Петрунин В.В., Кодочигов Н.Г., Кузнецов Л.Е., Фатеев С.А., Кодочигов Г.Н. Атомный энерготехнологический комплекс с высокотемпературными газоохлаждаемыми реакторами для масштабного экологически чистого производства водорода из воды и природного газа // Газовая промышленность. – 2018. – № 11 (777) - С. 94–102.
5. Обзор рынка водорода и оборудования для его производства в России [Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности]. – Режим доступа: <https://infomine.ru/research/14/248>.
6. Backer R.W. Membrane technology and applications. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. – 538 p.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ: ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А.А. Ведягин, И.В. Мишаков, Е.В. Шелепова, Ю.И. Бауман
Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»,
Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: vedyagin@catalysis.ru

Среди соединений, в составе которых водород находится в связанном виде, наибольшее внимание уделяется аммиаку (NH_3), воде (H_2O) и углеводородам ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$). Аммиак лежит в основе безопасных технологий хранения и транспортировки водорода, в связи с чем большое количество работ посвящено разработке катализаторов и каталитических процессов синтеза и разложения аммиака. Электролиз воды (разложение воды на кислород и водород под действием постоянного электрического тока) является одним из немногих процессов получения чистого водорода, реализованных в промышленном масштабе. Углеводороды рассматриваются как стратегический источник водорода, что обуславливает повышенный интерес со стороны промышленных предприятий в последние годы. Именно данному направлению и посвящен настоящий доклад.

Говоря об углеводородах, как об источнике водорода, чаще всего подразумевают метан (CH_4), поскольку он является основным компонентом пригодного и попутного нефтяного газа. В последнем случае, переработка метана с получением водорода может рассматриваться как экономически и экологически выгодная альтернатива его факельного сжигания. Наличие в составе исходного газа жирной компоненты C_{2+} в ряде случаев положительно сказывается на эффективности процесса переработки. Рассмотрим четыре основных направления переработки углеводородов с получением водорода. В результате термического пиролиза помимо водорода образуется аморфный углерод (сажа), который находит применение в качестве усиливающего компонента в производстве резин и пластических масс. Основным недостатком данного процесса является высокая температура. Реализация процесса пиролиза на катализаторе (каталитический пиролиз) позволяет существенно снизить температуру, а также получать в качестве твердого продукта наноструктурированный углерод, область применения которого значительно шире [1]. Следует отметить, что реакция разложения метана на углерод и водород является обратимой, поэтому реакционный газ на выходе из реактора всегда будет представлять собой метано-водородную смесь (МВС) и для получения чистого водорода потребуются дополнительные очистка [2]. Промышленные решения для разделения МВС на настоящий момент отсутствуют. Еще одно направление переработки углеводородов, прежде всего этана, пропана и бутана, - это каталитическое дегидрирование. В качестве продуктов данного процесса образуются водород и соответствующие алкены, представляющие собой ценные мономеры для полимерной промышленности. Реализация процесса в мембранных реакторах с отводом водорода из реакционной зоны позволяет существенно повысить эффективность за счет смещения термодинамического равновесия [3-5]. Управлять чистотой отводимого водорода можно путем оптимизации материала и характеристик используемой мембраны [5]. В качестве последнего примера следует упомянуть каталитический паровой риформинг метана. Производительность по водороду в данном случае выше, поскольку дополнительно высвобождается водород из воды, но образование углекислого газа (CO_2) существенно снижает экологичность процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Korneev D.V., Bauman Y.I., Nalivaiko A.Y., Gromov A.A. Selected Aspects of Hydrogen Production via Catalytic Decomposition of Hydrocarbons // *Hydrogen*. 2021. – Т.2. – № 1. – С. 122–133.
2. Mishakov I.V., Bauman Y.I., Streltsov I.A., Korneev D.V., Vinokurova O.B., Vedyagin A.A. The Regularities of the Formation of Carbon Nanostructures from Hydrocarbons Based on the Composition of the Reaction Mixture // *Resource-Efficient Technologies*. 2016. – Т.2. – № 2. – С. 61–67.
3. Shelepova E.V., Vedyagin A.A. Intensification of the Dehydrogenation Process of Different Hydrocarbons in a Catalytic Membrane Reactor // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2020. – Т.155. – С. 108072:1–9.
4. Shelepova E.V., Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Noskov A.S. Simulation of Hydrogen and Propylene Coproduction in Catalytic Membrane Reactor // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. – Т.40. – № 8. – С. 3592–3598.
5. Shelepova E.V., Vedyagin A.A. Theoretical Prediction of the Efficiency of Hydrogen Production via Alkane Dehydrogenation in Catalytic Membrane Reactor // *Hydrogen*. 2021. – Т.2. – № 3. – С. 362–376.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ В РЕАКЦИЯХ ВЫДЕЛЕНИЯ И СОРБЦИИ ВОДОРОДА

А.Л. Габов, Н.А. Медведева, Н.Е. Скрыбина

Пермский государственный национальный исследовательский университет,

Россия, г. Пермь, пр. Букирева, 15, 614068

E-mail: andrus-prm@mail.ru

Создание эффективных комбинированных систем хранения водорода является одной из наиболее актуальных проблем водородной энергетики. В этой связи большой научный и практический интерес представляет металлогидридный метод, основанный на использовании технологии направленного изменения концентрации дефектов в структуре металла или сплава и, соответственно, управление кинетикой сорбции водорода и сорбционной емкостью материала по водороду [1]. Направленное воздействие на поверхностные и объемные свойства материала, концентрацию дефектов в его структуре, сорбционную емкость по водороду возможно улучшить с помощью метода интенсивной пластической деформации (ковка, равноканальное угловое прессование, прокатка) [2]. В ином случае увеличить удельную емкость накопителей водорода, повысив степень развития поверхности и концентрация активных центров адсорбции, можно за счет использования технологии анодного растворения [3]. Анодирование вели 1 час в 6 М растворе КОН при 70 °С. Анодная обработка привела к существенному увеличению скорости реакции выделения водорода. Для сплавов Mg-Al-Zn и Mg-Zn-Zr такое повышение активности возможно объяснить выщелачиванием цинка и алюминия за счет чего формируются структуры с высокой удельной поверхностью. Данное предположение было подтверждено анализом поверхности методами бесконтактной профилометрии и СЭМ, а также анализом на спектрометре с индукционно-связанной плазмой следов элементов, растворившихся в щелочном растворе.

Для модификации исходного материала используют также введение легирующих добавок, которые играют роль катализатора при введении водорода. Как было показано на примере системы Mg-Ni [4] такие композиции обладают не только высокой водородной емкостью и доступностью материалов, но и высокой реакционной способностью по отношению к водороду. Содержание никеля составило 22 мас.%, что соответствует эвтектике для создания интерметаллида Mg₂Ni.

На примере систем Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr и одного из методов интенсивной пластической деформации (равноканальное угловое прессование) был показан синергетический эффект обоих подходов [5]. Подобные обработки не влияют на механизма выделения водорода, но увеличивают плотность тока, что указывает на то, что подобные материалы являются более эффективными катодными материалами. Механизм выделения водорода на всех исследованных магниевых образцах является разряд – электрохимическая десорбция.

В докладе авторов приводится обзор собственных работ по электрохимическому изучению в щелочных растворах реакций выделения водорода и сорбции водорода (наводороживание) магниевыми композициями Mg-Ni, Mg-Al-Zn и Mg-Zn-Zr, которые предварительно прошли обработку различными методами интенсивной пластической деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова С.С. Электрохимическое формирование на титане фосфат-молибдатных полимерных пленок, проницаемых для водорода // ФАГРАН: Материалы VIII Всероссийской конференции. – Воронеж, 2018. – С. 162–163.
2. Габов А.Л., А.А. Хренова, Н.А. Медведева, Н.Е. Скрыбина, Д. Фрушар, Кузнецова Е.Ф. Влияние способов и условий интенсивной пластической деформации на электрохимическое наводороживание магния // Известия ВУЗов. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – В. 12. С. 52–55.
3. Тетерина А.А., Медведева Н.А., Скрыбина Н.Е., Габов А.Л. Влияние анодной обработки сплавов магния на реакцию выделения водорода // Вестник ТГУ. – 2013. – Т.18. – В.5. С. 2244–2247.
4. Skryabina N.E., Aptukov V., Romanov P., Fruchart D., De Rango P. et al // Molecules. – 2019. – Т. 24. – В. 1. – С. 89.
5. Габов А.Л., Белослудцев И.С., Медведева Н.А., Скрыбина Н.Е., Фрушар Д. Влияние микроструктуры сплавов на основе магния на катодное выделение водорода // Chimica Techno Acta. – 2014. – В.2. – С.61–66.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

М.А. Губанов, М.И. Иванцов, М.В. Куликова

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Россия, г. Москва, Ленинский пр., 29, 119991

E-mail: gubanov@ips.ac.ru

Процессы получения экологически чистого водорода привлекают внимание в последнее время во всем мире, в том числе в России принят план развития водородной энергетики [1]. Основной проблемой на настоящий момент является высокая стоимость и энергоемкость существующих процессов на базе ископаемого сырья, а также ограниченная применимость в условиях РФ процессов электролиза с использованием солнечной энергии. В условиях России наиболее перспективными направлениями можно считать процессы, базирующиеся на ископаемом сырье, в первую очередь, метане, из которых наибольший представляют процессы, в ходе которых не образуются оксиды углерода, в том числе прямое разложение метана на углерод и водород [2].

Стабилизацию наноразмерного состояния никеля в катализаторе обеспечивали методом органических матриц. Катализаторов синтезировали методом высушивания раствора совместного раствора соли никеля и полимера до состояния однородного металл-полимерного композитного прекурсора. Затем композит подвергали термической деструкции в токе инертного газа, что приводило к формированию высокодисперсных частиц никеля, равномерно распределенных в объеме углеродной матрицы. Углерод, оставшийся от полимера, образует полисопряженную систему ароматических колец, что способствует перераспределению электронной плотности и также оказывает стабилизирующий эффект. Полученные композитные катализаторы были исследованы комплексов физико-химических методов и протестированы в реакции разложения метана.

Реакцию разложения метана проводили в кварцевом реакторе в диапазоне температур 500–950 °С в режиме со стационарным слоем катализатора. Полученные материалы продемонстрировали активность в реакции разложения в режимах, характерных для никельсодержащих катализаторов. Однако в течение 40 мин конверсия метана постепенно снижалась на 40% вследствие зауглероживания металла [3] также происходило полное блокирование тока газа углеродными отложениями.

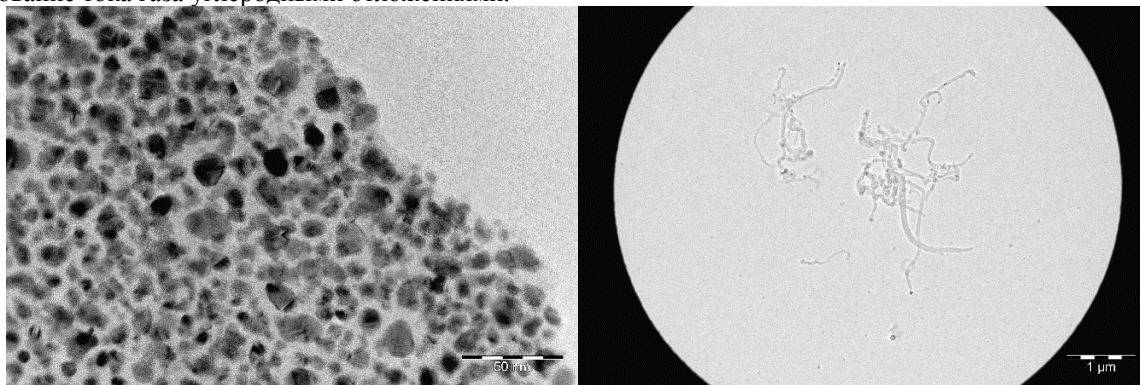


Рис. 1. ПЭМ снимки исходного катализатора (слева) и углеродного продукта (справа)

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 12.10.2020 № 2634, Развитие энергетики в Российской Федерации до 2024 года.
2. Митрова Т., Мельников Ю., Чугунов Д., Глаголева А., Водородная экономика — путь к низкоуглеродному развитию, М.: Сколково, 2019, 21 с.
3. Губанов М. А., Иванцов М. И., Куликова М. В. [и др.]. Никельсодержащие катализаторы разложения метана на основе структурированных носителей // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – № 5. – С. 654–662. DOI 10.31857/S0028242120050111.

КОНВЕРСИЯ ИЗОПРОПАНОЛА В СИНГАЗ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

А.Ю. Зайченко, Д.Н. Подлесный, М.В. Цветков, Е.А. Салганский, М.В. Салганская
Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Россия, г. Черноголовка, пр. Ак. Семёнова, 1, 142432
E-mail: fta@icp.ac.ru

Конверсия различного углеводородного сырья в синтез-газ посредством парциального окисления в режиме фильтрационного горения в инертной пористой матрице обещает существенные улучшения по сравнению с традиционными методами. В частности, рекуперация тепла на твердой матрице обеспечивает высокую энергоэффективность процесса, применимость к широкому спектру сырья, возможность использования воздуха в качестве окислителя. Вариант такого процесса – конверсия углеводородов в реакторе фильтрационного горения с подвижным слоем инертного теплоносителя с отдельным вводом реагентов был предложен в [1]. Задачей настоящего исследования является изучение закономерностей фильтрационного горения жидких углеводородов (на примере изопропилового спирта) с возможностью конверсии их в синтез-газ.

В экспериментах мы использовали квазинепрерывный теплоизолированный вертикальный кварцевый реактор с внутренним диаметром 65 мм оснащенный вращающимся колосником для контролируемой выгрузки инертного материала (фарфоровых колец Рашига) в разгрузочный бункер. Воздух подавали через нижний торец реактора. Горение инициировалось в центральной части реактора и туда же подавали изопропанол с постоянной скоростью ~ 6 мл/мин. В ходе эксперимента осуществляли разгрузку инертного материала вращающимся колосником из реактора и дозагрузку свежих порций инертного материала в реактор. В таком режиме работы жидкое топливо подавалось в разогретую выше 900 °С часть инертной засыпки. Синтез-газ отбирали из верхней части реактора и анализировали с помощью газового хроматографа.

Таблица 1. Основные характеристики конверсии изопропанола в зависимости от коэффициента избытка кислорода α

α	Состав газообразных продуктов, % об.							$T_c, ^\circ\text{C}$
	CO_2	CO	O_2	C_3H_6	C_2H_4	CH_4	H_2	
0,34	7,47	15,4		4,5	1,8	4,61	3,73	923
0,52	8,17	14,2		1,43	1,25	2,19	1,7	990
0,61	11,8	13,6		1,21	1,05	1,74	1,11	1005
0,80	6,84	9,48	8,29	1,21	0,68	1,1	1,11	1050
1,69	2,76	7,53	16,2	0,02	0,15	0,25	0,21	1070
1,95	1,8	7,29	17,8	0,02	0,08	0,12	0,11	1060

Установившиеся режимы горения изучались при различных расходах воздуха, что позволяло менять стехиометрический коэффициент избытка кислорода по отношению к топливу от ~0,3 до 2. Результаты экспериментов показали качественное согласование температуры горения и состава газообразных продуктов с расчетами [1].

Исследование выполнено в рамках Государственного задания. Номер государственной регистрации №АААА-А19-119022690098-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polianczyk E, Dorofeenko S. Conversion of hydrocarbons to synthesis gas in a counterflow moving bed filtration combustion reactor. *Int J Hydrogen Energy*, 2019; 44(8):4079–89. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.117.

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Н.А. Иванова, А.А. Зазыпкина, В.В. Тишкин, О.К. Алексеева
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
Россия, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1, 123098
E-mail: ivanovana.1989@mail.ru

В процессе работы электрохимических устройств с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) происходит постепенное разрушение и деградация входящих в состав устройства элементов, в том числе электродов и биполярных пластин. В качестве газодиффузионного слоя (ГДС) электрода электрохимического устройства могут быть использованы углеродная бумага или ткань (топливный элемент), а также пористый титан (электролизер) [1]. Эффективная и долговременная эксплуатация устройства требует оптимизации используемых ГДС, обеспечивающих высокую эффективность подвода и отвода реагентов в обоих режимах, а также коррозионную стойкость. ГДС подвержены коррозии в процессе окисления кислородом на платиновых катализаторах, связанном с высоким потенциалом на кислородном электроде. Одним из перспективных решений данной проблемы является нанесение защитного покрытия на основе титана.

Пленки и покрытия на основе титана, а также нитрида титана, обладают исключительной термостабильностью, высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью в агрессивных средах, электропроводностью, что позволяет эффективно использовать их в энергетике. Представляют интерес покрытия и слои из оксидов, оксинитридов (TiO_2 и TiO_xNy) и карбидов титана. Карбид титана также отличается химической стойкостью и достаточно высокой электропроводностью и может быть использован для оптимизации электродов различных устройств, в том числе электрохимических [2,3].

Эффективность покрытий, безусловно, зависит от их свойств – состава, структуры, морфологии поверхности, адгезии к подложке и др. Существуют различные способы синтеза пленок, как химические, так и физические. Наиболее перспективными являются методы, использующие магнетронное распыление (МР). Влияние параметров магнетронного распыления на свойства получаемых пленок на основе титана активно изучается. Например, пленки нитрида титана состава TiN получены в [4] в режиме постоянного тока (direct current – DC) при комнатной температуре и без подачи напряжения смещения. В работе [5] в режиме постоянного тока при мощности 250 Вт получили покрытия из титана на анодном газодиффузионном слое. Это одна из немногих публикаций, где рассмотрено применение пленок/покрытий на основе титана для улучшения эффективности и долговечности ТЭ с ТПЭ. Авторы [6] также продемонстрировали влияние подслоя титана, нанесенного на углеродную бумагу с тонким микропористым слоем сажи, на каталитическую эффективность пленок платины в реакции восстановления кислорода (РВК).

Таким образом, контролируемое изменение параметров магнетронного распыления (например, базового давления, давления рабочего газа, давления реактивного газа, мощности, напряжения смещения на подложке) позволяет получать покрытия высокого качества с требуемыми свойствами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках исследовательских проектов № 20-08-00927 и № 18-29-23030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grigoriev, S. A., et al. Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – № 34.11. – С. 4968–4973.
2. Chen G. et al. Gas diffusion layer with titanium carbide for a unitized regenerative fuel cell //Electrochimica acta. – 2010. – Т. 55. – №. 28. – С. 8801–8807.
3. Fang Y. S. et al. Reactive sputtering deposition of epitaxial TiC film on Si (100) substrate //Coatings. – 2020. – Т. 10. – №. 7. – С. 647.
4. Jeyachandran Y. L. et al. Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering //Materials Science and Engineering: A. – 2007. – Т. 445. – С. 223–236.
5. Fang S. Y. et al. Enhancement of proton exchange membrane fuel cell performance by titanium-coated anode gas diffusion layer //international journal of hydrogen energy. – 2014. – Т. 39. – №. 36. – С. 21177–21184.
6. Ozturk O. et al. Effect of Ti sublayer on the ORR catalytic efficiency of dc magnetron sputtered thin Pt films //International journal of hydrogen energy. – 2010. – Т. 35. – №. 10. – С. 4466–4473.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ КАРТРИДЖЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СПЛАВОВ АКТИВИРОВАННЫХ Ga-IN ЭВТЕКТИКОЙ

А.И. Низовский, А.В. Куликов, В.И. Бухтияров
ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова,
Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: niz@catalysis.ru

Отдельным направлением использования водорода является создание систем энергопитания на основе водородных топливных ячеек малой мощности для автономных устройств, таких как: связная аппаратура, устройства видеонаблюдения и охраны удаленных объектов, и др. Применение в качестве источника водорода картриджей, в которых водород получается в реакции металлов с водой в необходимом количестве, имеет ряд преимуществ по сравнению с его балонным способом хранения и транспортировки [1]. Основная масса исследователей, использующих для производства водорода данную реакцию, проводят ее или в сильнощелочной среде или с использованием специально приготовленных сплавов на основе алюминия. Часто также применяется дополнительное механохимическое воздействие [2]. Принципиальным отличием данной работы является выбор в качестве материала для картриджей массивных конструкционных алюминиевых сплавов, подвергшихся специальной обработке Ga-In эвтектикой. Важной особенностью работы является также проведение реакции с водой при стартовой комнатной температуре и нейтральном pH [3]. Выбор в качестве исходных материалов для последующей активирующей обработки конструкционных алюминиевых сплавов связан с тем, что они имеют точный химический состав, известную структуру зерна. Основой процесса активирующей обработки Ga-In эвтектикой является эффект Ребиндера, определяющий особенности взаимодействия жидкой Ga-In эвтектики с массивным образцом.

Активирование производилось с использованием чистого жидкого галлия и эвтектики Ga-In (76 мас% Ga и 24 мас% In). В качестве исходных алюминиевых сплавов были взяты А0 и Д16Т. На рис.1 приведены данные по выделению водорода в реакции с водой при нейтральной pH при комнатной стартовой температуре для трех образцов, отличающихся условиями активирования и разными исходными сплавами. Видно, что большую эффективность выделения водорода проявляет активированный материал на основе Д16Т, имеющий регулярную волокнистую структуру зерна, по сравнению с литым А0, имеющим широкое распределение размеров зерна. Показано, что именно зернограничная структура исходного сплава определяет его дальнейшую реакционную способность.

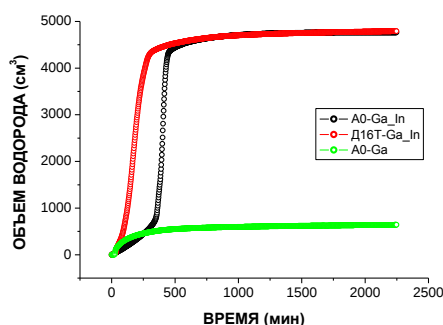


Рис. 1. Кривые выделения водорода: литой сплав А0, активированный Ga-In эвтектикой (чёрная); прокат Д16Т, активированный Ga-In эвтектикой (красная); литой сплав А0, активированный чистым Ga (зелёная)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deng Z-Y, Ferreira J. M. F., Sakka Y. Hydrogen generation materials for portable applications // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91. – N. 12. – P. 3825–3834. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02800>
2. Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2009. – V. 13. – N. 4. – P. 845–853. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.02.009>
3. Nizovskii A.I., Belkova S.V., Novikov A.A., Trenikhin M.V. Hydrogen production for fuel cells in reaction of activated aluminum with water // Procedia Engineering. – 2015. – N. 113. – P. 8–12. DOI:10.1016/j.proeng.2015.07.278

ПЛАЗОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ДИСПЕРСИОННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗООХЛАЖДАЕМЫХ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

А.Г. Каренгин, А.А. Каренгин, А.А. Кузнецова, И.Ю. Новоселов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: karengin@tpu.ru

Одним из перспективных направлений развития ядерной водородной энергетики в России является использование высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов для энергоэффективного производства водорода в процессе паровой конверсии метана.

Применяемое ядерное топливо (ЯТ) в виде керамики из диоксида урана, обогащенного по изотопу уран-235, наряду с достоинствами имеет и существенные недостатки: низкая теплопроводность, высокая хрупкость и склонность к растрескиванию, короткий цикл использования (3-5 лет), ограниченные природные запасы изотопа уран-235, наработка энергетического плутония [1].

Использование изотопов торий-232 и плутоний-239 не требует дорогостоящего изотопного обогащения, а цикл использования ЯТ на их основе может быть доведен до 10–15 лет [2]. При этом прогнозных запасов тория в земной коре в 3-5 раз больше, чем урана, а применение такого ЯТ резко снижает наработку энергетического плутония, дает возможность создания сверхмалых (до 10 МВт) и малых (до 100 МВт) энергетических ядерных установок для производства водорода в удаленных и труднодоступных регионах. Однако у этого ЯТ остается недостаток – низкая теплопроводность.

Перспективным является использование дисперсионного ядерного топлива (ДЯТ) в виде топливных оксидных композиций (ТОК), включающих оксиды делящихся металлов (уран, плутоний, торий), равномерно распределенных в оксидной матрице с высокой теплопроводностью и малым поперечным сечением поглощения нейтронов. Общими недостатками применяемых технологий получения ТОК (раздельное получение и механическое смешение, «золь–гель» процесс и др.) являются многостадийность, продолжительность, неравномерное распределение фаз, необходимость использования большого количества химических реагентов, высокие энерго- и трудозатраты [1, 2].

Применение газоразрядной плазмы для плазмохимического синтеза ТОК из диспергированных водных нитратных растворов (ВНР) обеспечивает одностадийность, высокую скорость, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, гомогенное распределение фаз [3]. Однако плазменная переработка только растворов ВНР требует значительных энергозатрат (до 4 МВт·ч/т) и не позволяет получать в одну стадию ТОК требуемого фазового состава без дополнительного водородного восстановления. К преимуществам плазмохимического синтеза ТОК из диспергированных водно-органических нитратных растворов (ВОНР), включающих органический компонент (спирты, кетоны) и растворы ВНР, следует отнести одностадийность, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, равномерное распределение и требуемый состав фаз, низкие энерго- и трудозатраты [4].

В работе представлены результаты теоретических исследований процесса плазмохимического синтеза ТОК из диспергированных растворов ВОНР, включающих органический компонент (этанол, ацетон), водные нитратные растворы делящихся (уран, торий) и матричных (магний, иттрий) металлов, а также результаты экспериментальных исследований процесса на модельных растворах ВОНР, включающих неодим (вместо урана) и церий (вместо тория).

Для исследования физико-химических свойств полученных порошков проводились лазерная дифракция водных суспензий, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, БЭТ-анализ и рентгенофазовый анализ порошков. Определены составы растворов ВОНР и режимы их переработки, обеспечивающие в воздушно-плазменном потоке получение наноструктурных оксидных композиций.

Полученные результаты могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза ТОК ДЯТ для высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов для производства водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А., Толстоухов С.С. Дисперсионное ядерное топливо. – М.: Техносфера, 2015. – 248.
2. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Торий в ядерной энергетике. – М.: Техносфера, 2014. – 288 с.
3. Туманов Ю.Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. – М.: Физматлит, 2003. – 759 с.
4. Novoselov I.Yu., Karengin A.G., Babaev R.G. Simulation of Uranium and Plutonium Oxides Compounds Obtained in Plasma // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 1938. – P. 1–5.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В ВОДЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Б.П. Адиев, Д.Р. Нурмухаметов, Н.В. Нелюбина, Г.М. Белокуров, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов
Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, 650000
E-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

Одним из наиболее перспективных источников энергии будущего является водород – экологически чистое топливо с высокой теплотворной способностью. В настоящее время до 96 % водорода производится из ископаемого топлива, а еще 4 % из воды [1, 2]. Используются несколько методов получения водорода из воды: электролитические, фотолитические и комбинации этих методов. Один из перспективных методов получения водорода основан на химическом взаимодействии воды с металлами.

Показана возможность получения водорода при воздействии лазерных импульсов (1064 нм, 14 нс, 10 Гц, 0,5–6 Дж/см²) на суспензию, содержащую 0,03 масс. % алюминия (100 нм) в воде. Установлено, что наночастицы алюминия поглощают лазерную энергию и нагреваются. В результате нагрева нарушается сплошность оксидной оболочки, и металлический алюминий реагирует с водой. Показано, что происходит полное превращение наночастиц алюминия в продукты (гипсидит, бейерит, байерит). Дифрактограмма продуктов реакции наночастиц алюминия с водой приведена на рис. 2. Максимальное значение выхода водорода V_m не зависит от плотности энергии лазерного излучения. Зависимость выхода газообразных продуктов от времени при облучении суспензии 0,03 % Al в воде импульсами лазера с различными плотностями энергии приведена на рис. 1. Время достижения V_m уменьшается по гиперболическому закону с ростом плотности лазерной энергии, достигая 3,5 минуты при плотности энергии равной 6 Дж/см². Изучен состав газообразных продуктов взаимодействия наночастиц алюминия с водой, результаты приведены в таблице 1.

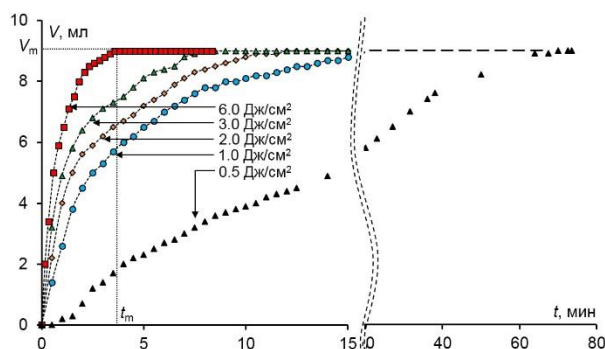


Рис. 1. Зависимость выхода газообразных продуктов от времени при облучении суспензии 0,03 % Al в воде импульсами лазера (1064 нм, 14 нс, 10 Гц) с различными плотностями энергии

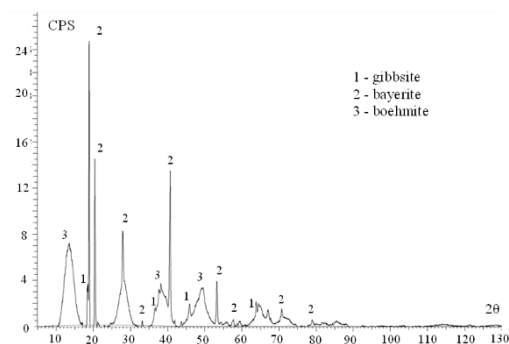


Рис. 2 Дифрактограмма продуктов реакции наночастиц алюминия с водой

Таблица 1. Компонентный состав газообразных продуктов реакции взаимодействия алюминия с водой после импульсно-периодического лазерного воздействия

Состав продуктов	H ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
Объемная доля, %	93,8 ± 0,1	3,1 ± 0,2	2,5 ± 0,2	0,6 ± 0,1

Данный способ получения водорода не требует высоких плотностей лазерной энергии. Не требуется нагревания всего объема суспензии. При продолжении исследований с вариацией параметров возможно сокращение времени полного превращения металла и уменьшение энергетических затрат на получение водорода. Предлагаемый способ имеет большие перспективы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H.Z. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys // Renew. Sust. Energ. Rev. – 2009. – V.13. – № 4. – P. 845–853.
2. Balat M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems // Int J Hydrogen Energy. – 2008. – V.33. – № 15. – P. 4013–4029.

СПОСОБ ПОИСКОВ В НЕДРАХ ЗЕМЛИ СКОПЛЕНИЙ ГАЗООБРАЗНЫХ ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ

И. В. Кудрин

ЗАО "Компания ИНЭКОТЕХ", Россия, г. Москва, ул. Городская, 6-1, 115162

E-mail: inecotekh@gmail.com

Изобретение, защищенное Патентом РФ №2316028 от 27.01.2008 г. (с приоритетом 01 марта 2006 г.) «Способ поисков в недрах Земли скоплений газообразных водорода и гелия», относится к области добычи полезных ископаемых и предназначено для прогноза и выявления промышленных скоплений свободных газообразных водорода (и гелия) как нетрадиционного экологически чистого топлива.

Способ поисков в недрах Земли скоплений газообразных водорода и гелия заключается в проведении регионального прогнозирования гелий-водородоносности территории по данным ранее проведенных геологических и геофизических исследований, локального прогнозирования гелий-водородоносности в пределах потенциально перспективных на гелий и водород региональных геотектонических структур по данным целенаправленного специализированного дистанционного — аэрокосмического и аэрогеофизического — зондирования, сейсморазведки и наземных геотермических, магнито-теллурических, геохимических и др. съемок, поискового бурения, в том числе глубокого и подводного, на перспективных локальных структурах и геофизических аномалиях.

Новым в предлагаемом способе является:

— новые *объекты поисков* — природные скопления в недрах Земли газообразных водорода и гелия, ранее не рассматриваемые как полезные ископаемые;

— новые *критерии прогнозирования и поисков* скоплений водорода и гелия: в линейных и точечных местах современного вывода гелий-водородных флюидов из мантии в верхние этажи коры - в активных глубинных разломах, особенно в континентальных и океанических рифтах, а в их пределах - на участках аномально высоких уровней теплового потока, сейсмичности, электропроводности, на взрывных кольцевых структурах, на вскрытых интрузивах центрального типа — массивах ультраосновных щелочных пород и в других тектонических структурах и магматических телах, корни которых дренируют верхнюю мантию.

То, что водород в гигантских количествах находится в недрах Земли, предполагал ещё известный российский ученый В.И. Вернадский (1863–1945 г.г.). С 1970-х гг. среди геологов стала широко известна гипотеза В.Н. Ларина об изначально гидридном составе Земли как планеты, и что внутреннее ядро Земли состоит из гидридов металлов (железа и никеля), а внешнее ядро- из металлов с растворенным в них водородом. Водородная дегазация определяет всю эндогенную активность Земли на протяжении всего периода ее развития вплоть до настоящего времени.

Эндогенный глубинный водород, кроме образования им (при окислении) воды всей гидросферы Земли – поверхностной и подземной, из-за латеральной вещественной неоднородности нижней и верхней мантии при соединении с углеводородом генерирует углеводороды – метан (CH_4), его гомологи (C_nH_{2n}) и углеводородные компоненты абиогенных нефтей (жидкой нефти и ее естественных производных, в т.ч. битумов) и, возможно, по мнению ряда российских исследователей вообще всех других видов горючих ископаемых. Аналогично образуются в верхней мантии и земной коре соединения водорода с серой (H_2S) и с азотом (NH_3).

В наиболее проницаемых зонах - каналах быстрой вертикальной миграции эндогенных газов – свободные водород и гелий мигрируют в виде газовых струй или в растворе с ювенильными водами, часто достигая поверхности, проникают в стратосферу (где вносят вклад в разрушение озонового слоя), после чего почти полностью теряются в космическом пространстве, поскольку гравитационное поле Земли неспособно удержать молекулярные водород и гелий. Такими высоко проницаемыми зонами являются **рифты** — океанические и континентальные, региональные **глубинные разломы**, а также **зоны современного вулканизма**, крупные взрывные кольцевые структуры и даже алмазонасные **трубки взрыва** с относительно рыхлым кимберлитовым наполнителем: в качестве наиболее ярких примеров выноса из глубин водорода обычно приводят Срединную зону Исландии, континентальные рифты запада США и Канады, Байкальский рифт (Россия), северное окончание Красноморского рифта — Левантский разлом (Израиль, Ливан), кимберлитовую трубку «Удачная» (Саха-Якутия) и др.

Предполагаем, что во многих местах вдоль разломов Байкальского рифта на глубине нескольких километров должны быть крупные скопления свободного водорода, индикатором которых являются интенсивные выделения на поверхность сероводорода. В Байкальском рифте зона с аномально высокой электропроводностью, интенсивно выделяющая водород и гелий, выявлена в Тункинской впадине на глубине 5–6 км.

Свободный водород выделяется в результате реакции низших оксидов и сульфидов железа с водой при поглощении воды базальтовыми и гранитоидными расплавами. А в электрическом поле на участках сопряжения разных металлов водород возникает при электролитических процессах, в которых вода разлагается на кислород и водород. Не случайно в железорудном месторождении Кривого Рога в составе природных водно-газовых систем в некоторых скважинах содержание водорода во много раз превышает его фоновое значение. Поэтому определённый интерес могут представлять современные глубинные разломы в пределах зон железистых кварцитов в Курской магнитной аномалии, в зеленокаменных поясах Балтийского и Алданского щитов. Мигрирующие из глубин водород и гелий экранируются в ловушках **низкопроницаемыми покрывками**.

Техническим результатом внедрения предлагаемого нами способа являются:

- целенаправленные поиски скоплений природных газообразных водорода и гелия с высоким коэффициентом успешности;
- дистанционная оценка и зонирование территории местоскопления водорода и гелия по экологическим и техническим рискам (потенциальной аварийной опасности) при разведке и добыче водорода и гелия;
- эффективные разведочные работы с оценкой запасов водорода и гелия в выявленных их скоплениях и с выяснением горно-технических условий их разработки;
- экологически безопасное размещение объектов инфраструктуры строящихся гелий - и водорододобывающих промыслов;
- рентабельная добыча природных водорода и гелия и доставка добываемого сырья к потребителю, в т.ч. трубопроводным транспортом;
- постепенный переход в энергетике и на транспорте с экологически грязного нефтепродуктового топлива, углеводородные ресурсы которого находятся в стадии истощения, к экологически идеально чистому водородному топливу, природные ресурсы которого в земных недрах практически неисчерпаемы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА И ИХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДОМ И ПЛАТИНОЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ И ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Х.Б. Кушхов, М.Н. Лигидова

Кабардино-Балкарский Государственный университет им. Х.М. Бербекова,

Россия, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, 360004

E-mail: hasbikushchov@yahoo.com

К настоящему времени установлено что, карбиды вольфрама и молибдена подобно благородным металлам обладают высокой электрокаталитической активностью в реакциях электроокисления и электровыделения водорода и позволяют рассматривать их как перспективных электродных материалов для нового поколения электролизеров и топливных элементов. Создание электрокаталитически активных электродных материалов на основе карбидов вольфрама и молибдена требует разработки принципиально новых и перспективных методов, позволяющих получать карбиды вольфрама и молибдена в виде нанодисперсных порошков.

Нами разработаны физико-химические основы высокотемпературного электрохимического синтеза нанодисперсных порошков карбидов вольфрама (WC и W_2C), молибдена (Mo_2C), нанокompозитов (WC/Mo_2C), (WC/C), (WC/Pt), ($WC/Pt/C$) заданного состава и дисперсности. В основу метода синтеза положены разработанные нами принципы управления многоэлектронными процессами совместного электровыделения из ионных расплавов компонентов синтезируемого соединения (W , Mo , C , Pt) на катоде и их последующего взаимодействия на атомарном уровне с получением нанодисперсных порошков.

В первом варианте синтеза карбиды вольфрама и молибдена получали при совместном электровосстановлении диоксида углерода CO_2 , растворенного в эквимольном расплаве $KCl-NaCl$ под избыточным давлением до 15 атмосфер при температурах от 700 до 750 °C, содержащем в качестве источника вольфрама и молибдена различные ионные формы высшей степени окисления (катионизированные металлокомплексы $Me_x^{n+}(Mo)O_4^{nx-2}$, димерные ионы $W(Mo)_2O_7^{2-}$ оксигалогенидные комплексы $W(Mo)O_2Cl(F)_4^{2-}$. Во втором варианте синтеза карбиды молибдена и вольфрама, композиты $WC-Mo_2C$, $WC-C$, Mo_2C-C получали электролизом вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов при температурах от 800 до 900 °C и плотности катодного тока 0,5-2,0 А/см². Композиты $WC-Pt$, $WC-Pt-C$ получали электролизом при температуре 550 °C в расплавленной системе $KCl-NaCl-CsCl-H_2PtCl_6-Na_3WO_3F_3$ под избыточным давлением диоксида углерода до 15 атмосфер. Проведена полная характеристика нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и молибдена, композитов на их основе с углеродом и платиной: фазовый, элементный и гранулометрический состав, изучена морфология и микроструктура, измерена удельная поверхность нанопорошков карбидов и композитов на их основе.

Преимущество электрохимического синтеза в сравнении с существующими способами (самораспространяющийся высокотемпературный синтез, плазмохимический синтез, твердофазный синтез) состоит в возможности получения нанодисперсных порошков и композитов высокой степени чистоты, заданного фазового состава и с высокой электрохимической активностью, снижение энергозатраты и упрощении процесса получения, сводя его к двум стадиям – электролизу расплавов и выщелачиванию катодного осадка, использования доступного и отечественного сырья, простота аппаратного оформления технологической линии. На способы получения нанодисперсных порошков и нанокompозитов на основе карбидов вольфрама и молибдена выданы 7 патентов РФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-03-00606.

ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ВОДОРОДА ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ВОДОЙ

М.Н. Ларичев, Н.С. Шайтура

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4,
E-mail: mlarichev@chph.ras.ru

Рассмотрена концепция создания новой отрасли экологически чистого производства водорода высокой чистоты, предназначенного для питания топливных элементов, батарей, двигателей внутреннего сгорания (ДВС), в основе которой лежит реакция металлического алюминия с водой [1].

Получение водорода в реакции алюминия с водными растворами щелочей, широко известно. Этот способ прост в реализации, позволяет получать водород в необходимом объеме с требуемой скоростью в месте непосредственного использования. Такими же достоинствами обладает процесс окисления алюминия дистиллированной водой при низких (до 100 °С) температурах [2]:



Его дополнительными преимуществами являются безусловная химическая чистота образующегося водорода, экологическая чистота и экологическая безопасность процесса, существенная безопасность практической реализации процесса для пользователей. Все это позволит обеспечить широкое «бытовое» распространение процесса. Относительно невысокая скорость окисления алюминия может быть легко [3] скомпенсирована разработанными способами активации процесса, в частности, с помощью ультразвука.

Данный способ производства H_2 может быть с успехом реализован в мобильных генераторах [4], обслуживающих энергетические установки (ЭУ) транспортных средств, в том числе, топливные элементы и ДВС, а также в аварийных генераторах, способных обеспечить водородом ЭУ в случае внезапного прекращения его подачи основными питающими источниками.

Образующиеся гидроксиды алюминия могут быть использованы в других отраслях индустрии, однако, в массе своей будут возвращаться на заводы по производству алюминия для повторного восстановления, замыкая технологическую цепочку, лежащую в основе предлагаемой концепции:



По предлагаемой концепции энергоснабжения металлический алюминий будет производиться заводами, располагающимися в местах локализации возобновляемых источников электроэнергии, транспортировка которой в места увеличенного энергопотребления (мегаполисы) по электрическим сетям является нерентабельной. Перевезенный в места потребления энергии Al будет экологически чисто окисляться, производя H_2 и электричество, т.е. он будет использоваться как аккумулятор электрической энергии для ее транспорта в энергетически напряженные регионы. Образовавшиеся оксиды будут возвращаться для восстановления на алюминиевые заводы, сокращая необходимость добычи бокситов.

Для эффективного функционирования обсуждаемой схемы должны быть организованы:

- транспортные перевозки алюминия и оксидов алюминия между областями энергетического использования металла и областями локализации возобновляемых источников электроэнергии;
- инфраструктура по поставке Al на стационарные энергетические установки и по заправке металлом мобильных энергетических установок, а также по сбору оксидов для их восстановления.

В качестве варианта для мобильных энергетических установок типового диапазона мощности, обслуживающих водородные автомобили, необходимо рассмотреть возможность конструирования «типовых» сменных реакторов, обеспечивающих получение гарантированного объема H_2 . После выработки ресурса такие реакторы могут легко заменяться на «заряженные» на заправочных станциях, а далее проходить перезагрузку в стационарных условиях. В пределе стоимость получаемой энергии может определяться стоимостями возобновляемой электроэнергии и перемещения металла и его оксидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шайтура Н.С., Ларичева О.О., Ларичев М.Н. Изучение механизма низкотемпературного окисления микронного порошка алюминия водой // Химическая физика. – 2019. – №3 – С.9–23.
2. Ларичев М.Н., Ларичева О.О., Лейпунский И.О., Пшечников П.А. Реакция алюминиевых частиц с жидкой водой и водяным паром – перспективный источник водорода для нужд водородной энергетики // Известия РАН, сер. «Энергетика». – 2007. – №5. – С.125–139.
3. Ларичев М.Н., Шайтура Н.С., Колокольников В.Н., Ларичева О.О., Школьников Е.И. Окисление алюминиевого порошка АСД-4 водой. Возможности химической и физическ-й активации процесса, получение наноразмерных продуктов окисления // Известия Академии Наук. Серия Энергетика. – №2. – 2010. – С. 85–104
4. Ларичев М.Н., Ларичева О.О., Шайтура Н.С., Школьников Е.И. О возможности практического использования реакции окисления дисперсного алюминия жидкой водой // Изв. РАН. Энергетика. №3, стр. 66–79, 2012.

РАЗРАБОТКА МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА

А.А. Марков^{1,2}, О.В. Меркулов^{1,2}, И.А. Леонидов¹, М.В. Патракеев¹

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91, 620990

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, 630128

E-mail: aamarkov1@yandex.ru

Значение водорода как энергоносителя и сырья для химической промышленности стремительно растет, инициируя разработку новых методов его производства. В последнее время повышенное внимание привлекают различные способы получения водорода, основанные на расщеплении воды [1,2]. Эти методы привлекательны тем, что водород, полученный из воды, изначально чист, в отличие от того, который традиционно получают путем паровой конверсии метана. Наиболее перспективным является сочетание в мембранном реакторе расщепления воды (РВ) и парциального окисления метана (ПОМ) для одновременного получения водорода и синтез-газа соответственно.

В данной работе представлены результаты испытаний керамической трубчатой мембраны из феррита $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ в условиях одновременных процессов ПОМ и РВ, а также оценка принципиальной возможности промышленного использования этого подхода для производства сверхчистого водорода и синтез-газа на основе результатов испытаний реактора с десятью мембранами.

Порошок $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ синтезировали глицин-нитратным методом. Мембраны изготавливали методом гидростатического прессования с последующим отжигом при 1300 °С. Полученные мембранные элементы с общей эффективной площадью поверхности около 140 см² помещали в десятирубчатый реактор парциального окисления метана. Герметизацию трубчатых мембран в реакторе выполняли стеклянными кольцами, наклеенными на торцевые поверхности. Никелевый катализатор для парциального окисления метана размещали на внешней стороне мембраны в отсеке ПОМ. Анализ отходящих газов проводили с помощью газового хроматографа Кристалл 5000.1.

Основываясь на объемных концентрациях компонентов выходного газа, x_i , процесс ПОМ оценивали по следующим параметрам: конверсия метана, X_{CH_4} , селективность по СО, S_{CO} , отношение водорода к окиси углерода, H_2/CO , и поток кислорода прошедшего через мембрану, F_{O_2} :

$$X_{\text{CH}_4} = \left(1 - \frac{x_{\text{CH}_4}}{x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CH}_4}}\right) \cdot 100\%, \quad S_{\text{CO}} = \left(\frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2}}\right) \cdot 100\%, \quad F_{\text{O}_2} = F_{\text{SG}} \cdot (1.5x_{\text{CO}} + 2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{O}_2} - 0.5x_{\text{H}_2})$$

Результаты испытаний мембранного реактора при 900 °С показали, что конверсия метана в процессе частичного окисления составляла не менее 99,0 % при селективности СО 92 % (рис. 1). Плотность потока кислорода достигала 1 мл·мин⁻¹·см⁻². Удельный поток водорода в соответствии с условиями материального баланса составлял ~2 мл·мин⁻¹·см⁻². Испытание на долговременную стабильность в течение 150 ч показало, что керамическая мембрана $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ обеспечивает заметную стабильность характеристик процесса в стационарном состоянии при 900 °С.

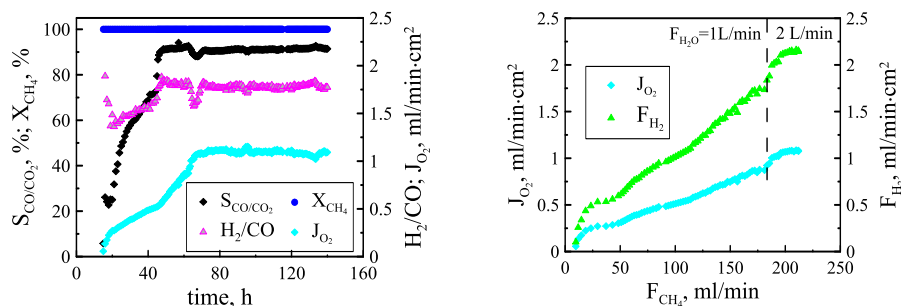


Рис. 1. Параметры парциального окисления метана при 900 °С

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saraswat S.K., Rodene D.D., Gupta R.B. Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018, – V.89. – P. 228–248.
2. Zhang Y., Kumar S., Marken F., Krasny M., Roake E., Eslava S., Dunn S., Como E.D., Bowen C.R. Pyro-electrolytic water splitting for hydrogen generation // Nano Energy. – 2019. – V.58, – P. 183–191.

Acknowledgements

The study was supported by the Russian Science Foundation under grant № 21-79-30051.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ: КУДА ДЕВАТЬ УГЛЕРОД?

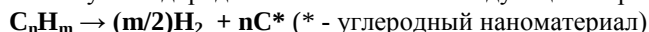
И.В. Мишаков¹, А.А. Ведягин¹, Ю.В. Шубин²

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, 630090

E-mail: mishakov@catalysis.ru

«Зелёная повестка» современного дня диктует необходимость скорейшего развития альтернативных способов получения чистого водорода, не отягощённых проблемой образования CO₂ и других побочных отходов. В этой связи большой интерес представляет разработка и технологическое освоение метода каталитического пиролиза углеводородов C₁-C₄, составляющих основу природного газа (ПГ) и попутного нефтяного газа (ПНГ). Запасы и объёмы добычи данного вида сырья на территории Российской Федерации огромны, что позволяет рассматривать его в качестве дешёвого и доступного источника водорода. В общем виде процесс получения водорода каталитическим разложением углеводородов можно записать следующим образом:



Использование катализаторов (Ni, Co, Fe и их сплавы с другими металлами) позволяет значительно снизить температуру пиролиза углеводородов, по сравнению с термическим процессом. С другой стороны, регулировка состава катализатора и условий проведения процесса позволяет в определённых пределах влиять на структурные и текстурные свойства углеродного наноматериала (УНМ), образующегося в качестве твердофазного продукта реакции. Таким образом, можно выделить несколько характерных преимуществ каталитического пиролиза углеводородов, в сравнении с другими разрабатываемыми вариантами генерации водорода:

- Отсутствие примеси оксидов углерода в продуктивном газе;
- Снижение энергозатрат по сравнению с термическим пиролизом;
- Возможность переработки углеводородного сырья широкого (переменного) состава;
- Возможность регулирования структуры углеродного наноматериала.

Рассмотренный список преимуществ также можно было бы дополнить тем, что в результате переработки УВ-сырья с получением водорода образуется и второй полезный продукт – нановолокнистый углеродный материал. В зависимости от условий процесса и состава катализатора углеродные нити могут иметь различную структуру, определяемую характером упаковки графеновых слоёв. В докладе будет кратко представлен опыт авторского коллектива в области разработки составов и способов синтеза сплавных Ni-содержащих катализаторов пиролиза углеводородов; исследования закономерностей формирования различных структурных типов углеродных нановолокон (УНВ); а также масштабирования процесса каталитического пиролиза.

В то же время, в случае успешной промышленной реализации данного варианта получения водорода неизменно возникнет простой вопрос: а куда девать столько углерода? Согласно стехиометрии реакции, на 1 кг производимого водорода будет происходить образование 3-4 кг углеродного продукта, подлежащего дальнейшей утилизации. А это значит, что уже в ближайшее время в нашей стране должен быть развит рынок, где углеродные нановолокна будут массово востребованы в качестве инновационного наукоёмкого материала и найдут свой устойчивый спрос. Именно вопросу практического использования УНМ будет уделено особое внимание в настоящем докладе.

В докладе будет освещено и сопоставлено несколько областей возможного применения углеродных нановолокон, в том числе:

- ☐ Упрочнение строительных материалов на основе цементного камня и бетонов;
- ☐ Модифицирование полимерных композиционных материалов;
- ☐ Введение в качестве антифрикционной добавки в состав смазочных материалов;
- ☐ Изготовление композитных материалов на основе керамики;
- ☐ Использование в составе буровых растворов;
- ☐ Применение в составе материалов для аддитивного производства;
- ☐ Использование в качестве носителей и катализаторов.

Будет продемонстрировано влияние добавок УНВ на физико-механические и триботехнические характеристики различных композиционных материалов и дана оценка перспективам развития работ в данном направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00414).

О ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ КОНДЕНСАЦИЕЙ УГЛЕРОДА В ЗОНЕ ЗАКАЛКИ ВОДОРОД-УГЛЕРОДНОЙ СМЕСИ

В.Ф. Мышкин¹, С.А. Сосновский^{1,2}, В.А. Хан¹, А.В. Лукин¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: gos100@tpu.ru

Водород является перспективным топливом энергетики будущего. Это связано с тем, что температура водород-кислородного пламени превышает 2600 °С. Удельная теплота сгорания водорода составляет примерно $1,4 \cdot 10^8$ Дж/кг, что превышает удельную теплоту сгорания углеводородных топлив. Водородное топливо позволяет сократить выбросы оксида углерода в атмосферу.

В настоящее время разрабатываются следующие технологии получения водорода: паровая конверсия метана, разделение метана на углерод и водород (крекинг метана), электролиз воды, пиролиз органических веществ. Производство водородного топлива зависит от ископаемых углеводородов, и к тому же стоит очень дорого. Поэтому актуальны исследования по повышению эффективности технологий получения водорода. Часть свободного углерода, образующейся при получении молекулярного водорода из углеводородов, оседает на стенках закалочной камеры в виде твердой пленки. Изменение формы камеры приводит к уменьшению скорости охлаждения, а поэтому уменьшению выхода водорода. Цель исследования – поиск метода управления скоростью формирования углеродной пленки на стенках закалочной камеры.

Известно, что при пропускании воды через область слабого магнитного поля значительно уменьшается скорость осаждения солей жесткости на стенках трубы. Это связано с тем, что отложения в виде дисперсных частиц образуются в объеме воды. Поставленную задачу можно считать решенной, если вместо углеродной пленки на стенках закалочной камеры формируется дисперсный углерод в потоке водорода, находящегося при температурах ниже порога химической реакции С и Н.

В докладе обсуждаются результаты экспериментальных исследований и математическая модель, описывающая процессы конденсации углерода на стенках камеры и формирования дисперсных частиц в магнитном поле при быстром охлаждении пара, связанных с разделением метана на С и Н.

Атомы С и Н в высокотемпературном газовом потоке имеют неспаренные электроны. Для формирования ковалентной связи между этими радикалами необходимо, чтобы магнитные моменты валентных электронов образовывали синглетную пару в момент столкновения. При столкновении двух атомов углерода начинается процесс формирования ядра конденсации, при столкновении двух атомов водорода – молекулярный водород (целевая реакция), при столкновении атомов С и Н – молекула углеводорода (обратная реакция). В магнитном поле скорости всех процессов увеличивается из-за уменьшения количества возможных ориентаций магнитных моментов при столкновении.

При попадании атомов на поверхность стенки или дисперсной частицы происходит их адсорбция. Через некоторое время атом может оторваться, если за время его оседлого состояния не произойдет триплет-синглетная конверсия магнитных моментов одного из атомов на поверхности и сорбированного радикала. Этот процесс аналогичен динамике спиновых пар в «клетке». Динамика спиновых пар на поверхности кластеров атомов углерода аналогична. Поэтому внешнее магнитное поле увеличивает как скорость формирования ядер конденсации, так и роста дисперсных частиц.

Математический аппарат клеточной динамики магнитных моментов хорошо разработан. Время триплет-синглетной конверсии спиновой пары, находящейся в одной «клетке»

$$T_{TS} = h [\mu_B H (g_1 - g_2)]^{-1}.$$

При этом время контакта радикала с твердой поверхностью определяется уравнением Френкеля

$$t = 10^{-13} \exp \left(\frac{\Delta E}{k T} \right).$$

Следует учесть, что эффективная частота столкновений радикалов с дисперсной частицей складывается из частоты «прыжков» сорбированных атомов и частоты столкновения атомов из газовой фазы. Также необходимо учитывать, что в условиях равновесия существует среднее количество сорбированных на поверхности молекул, влияющее на скорость испарения сорбированных атомов.

Моделирование показывает, что для достижения поставленной задачи необходимо оптимизировать величину магнитного поля. Это подтверждается экспериментальными результатами – степень почернения внутренней стенки кварцевой трубки, в которую запускается высокотемпературный поток аргона с парами углерода, зависит от величины слабого постоянного магнитного поля.

А.В. Никитин, А.В. Озерский
Институт проблем химической физики РАН,
Россия, г. Черноголовка, Проспект Академика Семенова, 1, 142432
E-mail: ni_kit_in@rambler.ru

Авторами разрабатывается принципиально новый простой и компактный автотермический процесс матричной конверсии углеводородных газов в синтез-газ, обеспечивающий рентабельность и высокую производительность даже в малотоннажном исполнении [1-3]. Кислородная матричная конверсия протекает при температурах 1100 – 1300 °С вблизи поверхности твердой пористой матрицы, проницаемой для газовой смеси при коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0,34-0,36$ за несколько миллисекунд. Концентрация водорода в получаемом синтез-газе превышает 50 % об, а концентрация CO – 30 % об. Это соотношение приемлемо для использования, получаемого синтез-газа в качестве сырья для процессов синтеза жидких углеводородов, но для использования матричной конверсии в качестве источника получения водорода его концентрацию в газе необходимо повысить. Это можно сделать за счет полной или частичной паровой конверсии получаемого CO на промышленных Ni-содержащих катализаторах (рис 1).

Такая комбинированная автотермическая конверсия метана, позволяет получать синтез-газ с содержанием водорода более 70 % об.

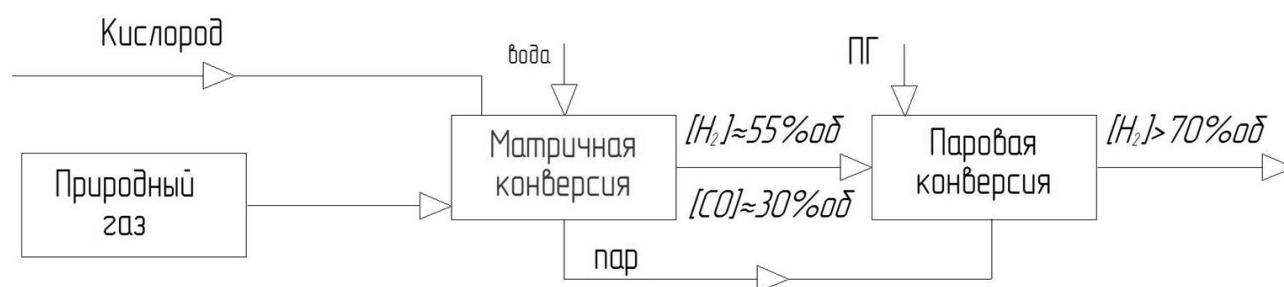


Рис. 1. Схема комбинированной матричной и паровой конверсии природного газа водород

Такая комбинированная автотермическая конверсия метана, позволяет получать синтез-газ с содержанием водорода более 70 % об.

Показано, что для получения водорода комбинированной конверсией не требуется дополнительного топливного газа как при паровом риформинге, что позволяет почти в 1,5 раза выбросы CO₂ в атмосферу. Но на стадии матричной конверсии используется кислород, что приводит к дополнительным затратам. Поэтому целесообразность применения комбинированной конверсии для получения водорода будет определяться соотношением затрат на использование кислорода и стоимости топливного газа.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ТУБИТАК в рамках научного проекта № 21-51-46007

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikitin A.V., Ozersky A.V., Savchenko V.I., Sedov I.V., Shmelev V.M., Arutyunov V.S. // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 377. – P.120883.
2. Арутюнов В.С., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Елисеев О.Л., Крючков М.В., Липидус А.Л. // Нефтехимия. – 2019. – Т.59. – № 3. – С. 1–11.
3. Savchenko V.I., Nikitin A.V., Ozersky A.V., Zimin Ya.S., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // Petroleum Chemistry. – 2020. – V.60. – P. 818–826.

СИНТЕЗ КАРБИДОВ МЕТАЛЛОВ БЕЗВАКУУМНЫМ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

А.Я. Пак, Ю.З. Васильева, А.А. Гумовская, Ж.С. Болатова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ayapak@tpu.ru

Электролиз воды является одним из основных подходов к получению водорода. Процесс электролиза, как известно, связан с поиском катализаторов с высокой активностью и стойкостью в работе в процессе жизненного цикла узлов и агрегатов, используемых в технологическом процессе. Эталонные показатели каталитической активности достигаются с использованием материалов на основе платины и других драгоценных металлов. Более дешевой и доступной альтернативой могут служить катализаторы на основе карбидов металлов [1-3]. Традиционный подход к получению карбидов базируется на карботермическом восстановлении оксидов металлов или других соединений, что требует длительной выдержки исходного сырья при высоких температурах, соответствующих известным диаграммам состояний, в инертных газовых средах или вакууме. Высокие скорости протекания реакций и широкий диапазон температур позволяют считать перспективным направлением развития методов синтеза карбидов металлов группу плазменных методов. Относительная сложность конструкции плазменных реакторов и высокая энергоемкость процесса синтеза являются основными ограничивающими факторами внедрения рассматриваемых технологий.

В последние 5–10 лет активно развивается направление синтеза, основанное на создании автономной газовой среды, которая заменяет внешнюю инертную газовую среду, что позволяет отказаться от части технологической цепочки, связанной с герметизацией реактора, процессами откачки воздуха и закачки инертного газа в реактор; соответственно, в составе плазменного реактора можно ликвидировать ряд узлов и деталей: корпус реактора в его традиционном понимании, вакуумный насос, запорная арматура, контроллеры расхода. Соответственно, такой подход положительно сказывается на массово-габаритных показателях плазменного реактора и его энергоэффективности.

В работе представляются результаты экспериментальных исследований, в рамках которых были получены образцы порошков карбидов металлов в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде. Экспериментально показано, что процесс реализуется в автономной газовой среде, состоящей преимущественно из газов CO, CO₂, которые заполняют реакционную зону в ходе горения дугового разряда и предотвращают попадание кислорода воздуха [4]. Работоспособность некоторых из синтезированных карбидов в качестве катализаторов процессов получения водорода из воды уже доказана [5].

Разрабатываемый метод также позволяет реализовать синтез так называемых высокоэнтропийных карбидов, представляющих собой многокомпонентный твердый раствор с кубической решеткой типа NaCl, в котором одновременно содержатся атомы 4–5 металлов четвертой и пятой групп и углерода. Предположительно основная ценность для науки и техники высокоэнтропийных карбидов заключается в возможности достижения близких к рекордным температур плавления. При этом этот относительно новый класс материалов на основе высокоэнтропийных карбидов является еще малоизученным и потенциально может составить часть сырьевой базы новых материалов на основе карбидов металлов. Возможность использования высокоэнтропийных карбидов в каталитических процессах еще предстоит исследовать.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10030.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peirong Chen. et al. Recent progress of transition metal carbides/nitrides for electrocatalytic water splitting // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 883. – P. 1699–1710.
2. S. Saha et al. Titanium carbide: An emerging electrocatalyst for fuel cell and electrolyser // International Journal of hydrogen energy. – 2021. – Vol. 46. – P. 12801–12821.
3. Osama Rabi. et al. An inclusive review on the synthesis of molybdenum carbide and its hybrids as catalyst for electrochemical water splitting // Molecular Catalysis. – 2020. – Vol. 494. – P. 111116.
4. Pak A. et al. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – Vol. 93. – P. 105343.
5. Vassilyeva Y. et al. Synthesis of molybdenum carbide catalyst by DC arc plasma in ambient air for hydrogen evolution // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 254. – P. 123509.

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОТРАБОТАННОГО МАСЛА В РЕАКТОРЕ С ПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

Д.Н. Подлесный, А.Ю. Зайченко, М.В. Цветков, Е.А. Салганский, М.В. Салганская
Институт проблем химической физики РАН,
Россия, г. Черноголовка, пр. ак. Семенова, 1, 142432
E-mail: gtc@icp.ac.ru

В наши дни экологическая безопасность становится все более актуальной. Важной проблемой является утилизация большого объема жидких углеводородных отходов (отработанные масла и смазочные жидкости, остатки некондиционного топлива, отходы нефтепереработки, масла пищевой промышленности и т.д.), накопленных на предприятиях теплоэнергетики и других отраслей. Данные отходы не находят широкого практического применения и несут значительную опасность загрязнения окружающей среды, поэтому по истечении срока службы их необходимо утилизировать безопасным и экологически чистым способом. В связи с этим представляет интерес поиск и научное обоснование новых способов переработки отработанных масел (а также любых некондиционных углеводородных жидкостей) и создание новых технологий их эффективной утилизации.

Для эффективной переработки некондиционных углеводородных жидкостей может быть использован процесс парциального окисления в режиме фильтрационного горения в реакторе с подвижным слоем инертного теплоносителя (рис. 1а), предложенный в ИПХФ РАН.

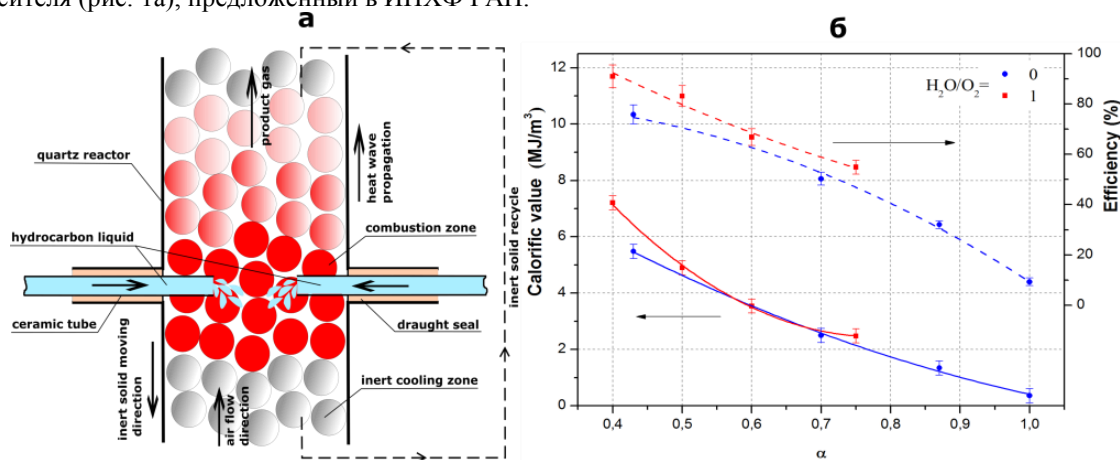


Рис. 1. а) Схема фильтрационного горения углеводородных жидкостей в реакторе с подвижным слоем. б) Зависимости теплотворной способности газообразных продуктов (сплошные линии) и химической эффективности (штриховые линии) при воздушной (кружки) и паровоздушной (квадраты) конверсии от α

Этот метод может быть осуществлен как с избытком окислителя со сжиганием горючих жидкостей до CO_2 и H_2O , так и при недостатке окислителя, когда происходит конверсия исходного горючего в синтез-газ, преимущественно содержащий CO и H_2 . Были проведены экспериментальные исследования парциального окисления жидких углеводородных жидкостей на модельном топливе (веретенное масло). В режимах неполного окисления при $\alpha = 0,4-0,6$ (стехиометрическое соотношение окислитель/топливо) можно получить высокоэнергетический газ (см. рис. 1б), в котором углеводороды могут присутствовать в значительных количествах. Такой газ целесообразно использовать для его дальнейшего сжигания в тепловых установках для получения тепла и/или электроэнергии. При $\alpha = 0,6-0,8$ теплотворная способность продукт-газа значительно снижается, однако он практически не содержит углеводородов и может быть использован в химической промышленности. Максимальная теплотворная способность продукт-газа и эффективность процесса наблюдались при $\alpha=0,4$, т. е. в составе содержалось значительное количество $CH_4-6\%$ и $C_2H_4-5\%$. Добавление пара в окислитель в этом диапазоне α позволяет проводить процесс с эффективностью до 94 % и теплотой сгорания образующихся газообразных продуктов до 7 МДж/м³. Однако чтобы использовать полученный газ в химической промышленности, рекомендуется увеличить значения α до 0,5–0,6. В этом диапазоне наблюдается увеличение содержания CO и H_2 , до 15 об.% и 12 об.% соответственно, и уменьшение концентрации углеводородов, при этом эффективность процесса остается достаточно высокой – 70–80 %. Дальнейшие исследования этого метода могут позволить создать экологически чистую технологию переработки жидких некондиционных отходов с получением синтез-газа.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания, номер государственной регистрации №АААА-А19-119022690098-3.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ МЕТАНА В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ

А.И. Пушкарев¹, С.С. Полисадов¹, М.М. Анисимов², Ю. Струков²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²ООО «Паралакс», Россия, г. Тула, ул. Щегловская засека, 17, 300004

E-mail: aipush@mail.ru

Термическое разложение (пиролиз) метана, который является основным компонентом природного газа, является наиболее подходящей технологией для получения чистого водорода для питания топливных элементов электромобилей. Пиролиз метана - это набор технических решений для получения водорода из метана без доступа кислорода и, следовательно, без выбросов CO и CO₂. При прочих равных условиях пиролиз метана будет дешевле, в расчете на единицу произведенного водорода, по сравнению как с электролизом (в 2,5–10 раз менее энергоемкий), так и с паровым риформингом метана (нет нужды в дорогостоящей технологии разделения, улавливания и захоронения CO₂). Решение проблемы маркетинга получаемого при пиролизе в качестве побочного продукта твердого углерода (который является климатически нейтральным против CO₂/CO), будет дополнительно уменьшать затраты на производство водорода.

Значительным препятствием к промышленному внедрению пиролиза метана для получения водорода является удаление твердого углерода из зоны реакции. При разложении метана в колонных реакторах в отсутствие катализаторов твердый углерод осаждается на стенках разогретого реактора, что приводит к полной его блокировке. Каталитический пиролиз метана в насадочных реакторах или реакторах с псевдоожиженным слоем приводит к осаждению углерода на поверхности катализатора, приводя к быстрой дезактивации каталитической системы.

Утилизация выделяющегося углерода становится намного проще при пиролизе метана в расплавленной среде. При этом барботаж метана осуществляется через расплавленный металл или соль, а образующийся углерод накапливается на поверхности расплава. Однако производительность барботажного реактора недостаточно высокая для промышленного использования. Производительность конвертера метана в водород на автомобильной газонаполнительной компрессионной станции должна составлять более 50 м³ в час. Для получения водорода с производительностью 1 м³/час нужен барботажный реактор объемом 400 литров [1].

Многочисленные исследования пиролиза углеводородов показали, что процесс реализуется как цепной (термический крекинг) [2]. Взаимодействие радикалов, содержащих малое число атомов углерода, с исходным углеводородом — ярко выраженный цепной процесс, инициирование его происходит радикалами, образованными в плазме. Такая цепная реакция будет проходить при температуре на 150–200 градусов ниже температуры обычного термического процесса с той же скоростью, так как плазма облегчает наиболее энергоемкую стадию - термическое инициирование реакции. В работе [3] представлены экспериментальные данные по исследованию плазменного пиролиза метана. Предварительно нагретый до 400–800°C метан обрабатывался импульсным микроволновым разрядом, что вызывало увеличение его степени конверсии в 2–3 раза. Было показано, что данный эффект не может быть объяснен термическим действием разряда и роль плазмы заключается в генерации активных частиц, ускоряющих процесс конверсии.

Мы предлагаем использовать цепной механизм пиролиза метана [2] для увеличения производительности, степени конверсии метана и снижения температуры в реакционной зоне барботажного реактора. Для этого необходимо реализовать газовый разряд в пузырьках в расплаве. Если приложить высокое напряжение между корпусом реактора и центральным полым электродом, по которому подается метан в нижнюю часть реактора, то пробой будет проходить в объеме пузырька, а не в расплавленной соли. Это обусловлено более низкой электрической прочностью газа по сравнению с жидкой или твердой средой. В таком режиме возможен цепной пиролиз метана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Upham D.C., Agarwal V., Khechfe A., ets. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon // Science. – 2017. – V. 358. № 6365. P. 917–921.
2. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме. - Новосибирск: Наука, 2006. – 226 с.
3. Бабарицкий А.И., Деминский М.А., Демкин С.А., Животов В.К. Эффект плазменного катализа при разложении метана // Химия высоких энергий. – 1999. – Т. 33, №1. – С. 49–56.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЖИМОВ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА

Е.А. Салганский, М.В. Цветков, А.Ю. Зайченко, Д.Н. Подлесный, И.В. Седов
Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Россия, г. Черноголовка, пр. Ак. Семёнова, 1, 142432
E-mail: sea@icp.ac.ru

В работе рассмотрены следующие режимы конверсии метана: воздушная, паровоздушная, с повышенным содержанием кислорода, а также с повышенной начальной температурой смеси [1]. Представлены результаты расчетов для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К, т.к. при более низких температурах в продуктах появляется непрореагировавший метан.

Согласно результатам исследований можно заключить, что при парциальном окислении природного газа с воздухом в качестве окислителя максимальное содержание водорода в газообразных продуктах может составить 28,2 об.% при значении коэффициента избытка топлива $\varphi = 2,6$. В этом случае из одного моля метана максимальный выход водорода составляет 1,65 моль (из возможных двух молей). Т.е. 82,5% исходно содержащегося водорода в метане переходит в продукты в виде молекулярного водорода, остальное в виде паров воды.

Добавление пара в газообразный окислитель приводит к снижению температуры процесса для фиксированного значения коэффициента избытка топлива. С увеличением содержания пара в исходной смеси концентрация водорода повышается, достигая максимального значения, после чего начинает снижаться. Однако, при паровоздушной конверсии метана для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К максимальный выход водорода меньше, чем при воздушной конверсии.

Повышением концентрации кислорода при конверсии метана можно увеличить содержание водорода в продуктах, но при этом увеличивается температура горения. С повышением концентрации кислорода в смеси с азотом с 21 до 41 об.% происходит практически линейный рост концентрации водорода с 28,2 об.% до 38,8 об.% при $\varphi = 2,6$. Температура горения при этом увеличивается на 280 К.

Повышение температуры горения при увеличении содержания кислорода в газе позволяет использовать более богатые смеси, которые при конверсии с воздухом показывают низкие температуры. Так при содержании кислорода 31 об.% конверсия метана с $\varphi = 2,9$ позволяет получать газ с содержанием водорода 38,0 об.%, при этом температура горения равняется 1000 К. Максимальный выход водорода составляет 1,62 моль.

При содержании кислорода 41 об.% конверсия метана с $\varphi = 3,0$ позволяет получать газ с содержанием водорода 44,3 об.%, при этом температура горения равняется 1021 К. Максимальный выход водорода составляет 1,58 моль. Таким образом, при конверсии метана с повышенным содержанием кислорода для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К максимальный выход водорода меньше, чем при воздушной конверсии.

Увеличение начальной температуры смеси приводит к повышению адиабатической температуры горения. Содержание и выход водорода при этом снижается. Увеличение начальной температуры смеси на каждые 100 К приводит к повышению адиабатической температуры примерно на ту же величину. При этом между концентрациями продуктов и начальной температурой смеси зависимость довольно слабая.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания. Номер государственной регистрации №АААА-А19-119022690098-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салганский Е.А., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Седов И.В. Термодинамическая оценка режимов некаталитической конверсии природного газа с получением синтез-газа // Химическая физика. – 2021. – Т.40. – №11. – С. 1–8. doi: 10.31857/S0207401X2111008X

ЖИДКИЕ ГАЛЛИЕВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ АКТИВАЦИИ АЛЮМИНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ВОДОРОДА РАЗЛОЖЕНИЕМ ВОДЫ

В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, Н.А. Сабирзянов
Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН,
Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, 620108
E-mail: Skachkov@ihim.uran.ru

В последние годы все чаще в качестве потенциального источника водорода рассматриваются алюминиевый лом и различные отходы алюминиевых сплавов [1-5]. В ИХТТ УрО РАН метод получения водорода разложением воды активированным алюминием запатентован еще в 2010 г [6], и качество такого водорода несопоставимо с получением за счет крекинга, а водород по стоимости близок к хорошо отработанной технологии электролиза воды и не более, чем в 2,0 раза превышает стоимость его синтеза в результате крекинга углеводородов [7]. Галлий и его жидкие сплавы не токсичны, почти не взаимодействуют с водой, зато смачивая, активируют алюминий, не позволяя образоваться защитной оксидной пленке, проникают в межзеренное пространство и алюминий легко вступает во взаимодействие с водой, образуя водород и гидроксид алюминия. Количество получаемого водорода в пересчете на нормальные условия (101,3 кПа, 18 °C) из 1 кг Al составляет 1,145 м³, результаты опытов по выделению водорода разложением воды при контакте алюминия с галлием и его сплавами представлены в таблице 1.

Таблица 1. Выделение водорода разложением воды при контакте алюминия с галлиевыми сплавами

№	Контакт алюминия с галлиевыми сплавами	Выделялось водорода (дм ³ ·час ⁻¹ ·кг) при начальной температуре опыта	
		20 °C	40 °C
1	Ga	-	83
2	Ga-Sn	5,5	80
3	Ga-In	4,5	72
4	Ga-In-Sn	4,8	85

При использовании металлического галлия в контакте с алюминием для начала взаимодействия требуется нагрев до температуры выше 30 °C (температура плавления галлия 29,7 °C), температура плавления эвтектических составов галлиевых сплавов, °C: 92Ga-8Sn – 20,0; 79Ga-21In – 16,0; 66Ga-22In-12Sn – 10,5, что позволяет взаимодействию начинаться при комнатной температуре. Применение сплавов содержащих олово несколько увеличивает скорость разложение воды, а повышение температуры ускоряет реакцию многократно, и, т.к. при получении 2,89 кг гидроксида алюминия выделяется 3650,7 ккал тепла, то процесс этот саморазогревающийся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meroueh L., Eagar T.W., Hart D.P. Effects of Mg and Si doping on hydrogen generation via reduction of aluminum alloys in water. // ACS Applied Energy Materials. – 2020. – V.3. – No 2. – P. 1860–1868. <https://DOI.ORG/10.1021/ACSAEM.9B02300>
2. Meroueh L., Neil L., Eagar T.W., Hart D.P. L. Leveraging grain size effects on hydrogen generated via doped aluminum water reactions enabled by a liquid metal. // ACS Applied Energy Materials. December 2020. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02175>
3. Meroueh L., Neil L., Eagar T.W., Hart D.P. Leveraging Grain Size Effects on Hydrogen Generated via Doped Aluminum–Water Reactions Enabled by a Liquid Metal. // ACS Applied Energy Materials. – 2021, – No 4 (1). – P. 275–285. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02175>
4. Peng Sheng, Songli Zhang, Chuang Guan, Wei Qian, Xu Gao, Yanqi Wang. Preparation and characterization of the Al–Ga–In–Sn–KCl composites for hydrogen generation. // Energy Storage. – 2021, – No 3 (4). <https://doi.org/10.1002/est.2241>
5. Peng Sheng, Songli Zhang, Jian Yang, Chuang Guan, Jianpeng Li, Mingjie Liu, Weiwu Pan, Yanqi Wang. Investigation on the Al/low-melting-point metals/salt composites for hydrogen generation. // International Journal of Energy Research. – 2021, – V. 45 (6). – P. 9627–9637. <https://doi.org/10.1002/er.6486>
6. Пат. 2397141 РФ. МПК C01B 3/08, B01J 7/00. Способ получения водорода и химический реактор для его осуществления. // С.П. Яценко, Л.М. Скрыбнева, В.Г. Шевченко. Заявлено 07.10.2008; Оpubл. 20.08.2010, Бюл. №23. – 11 с.
7. Stojic D.L., Marceta M.P., Sovilj S.P., Miljanic S.V.S. Hydrogen generation from water electrolysis-possibilities of energy saving. // J.Power Sources. – 2003. – V. 118. – № 12. – P.315–319.

РАЗРАБОТКА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССОВ НА АСИММЕТРИЧНОМ ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ В УСЛОВИЯХ РЕЗОНАНСНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

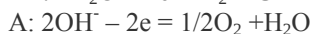
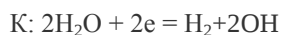
С.А. Сосновский^{1,2}, В.Ф. Мышкин¹, А.В. Лукин¹, Н.И. Головков^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

²Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ssa777@mail.ru

Использование водорода в качестве энергоносителя имеет много преимуществ, таких как экологическая безопасность, высокая теплопроводность, низкая вязкость и др. Электрохимическое разложение воды в электролизёрах с водно-щелочным электролитом и электродами, изготовленными на основе никеля, позволяет получить водород высокой степени чистоты. При электролизе на катоде происходит образование газообразного водорода, а на аноде выделяется кислород:



Главный недостаток современных электролизёров – это высокое энергопотребление. Одним из путей повышения эффективности электролитического получения водорода является уменьшение перенапряжения электродных процессов и, как следствие, снижение напряжения на электролизёре. Для решения этой проблемы разработаны новые материалы, модифицированные наночастицами палладия, одно- и многокомпонентные поверхностные катализаторы на основе ренеевских сплавов, композиционные никелевые покрытия, содержащие включения ниобия и тантала, а также скелетные катализаторы, позволяющие увеличить поверхность электродов. Однако создание перечисленных материалов предполагает использование дорогостоящих металлов и сложной технологии производства.

Цель настоящей работы состояла в разработке экономичной технологии получения водорода, с использованием электрохимических процессов на асимметричном переменном токе в условиях резонансных взаимодействий. Для разработки этой технологии потребовалось решить ряд проблем: установить причины возникновения электрохимического резонанса, общие свойства и условия существования характеристических частот; установить основные закономерности протекания асимметричного тока через электрохимическую систему, её пространственную структуру и зависимости от токовых параметров; построить теорию нестационарных электрохимических процессов; определить их физическую природу, механизм, создать математическую модель в условиях электрохимического резонанса; оценить возможности электрохимических процессов на асимметричном переменном токе в резонансных условиях; разработать, создать и собрать электронные и электрохимические модули для работы на асимметричном переменном токе в условиях резонансных взаимодействий; разработать, создать и собрать технологические схемы.

Необходимость в совершенствовании топливных элементов, диктуемая условиями в системах жизнеобеспечения, в космических полётах, в подводном плавании и т.д., требует поиска и создания принципиально новых эффективных методов в модернизации топливных элементов. Известно, что лимитирующей стадией обмена водорода в топливных элементах является процесс обмена между изотопными формами водорода в газовой фазе и в адсорбционном слое протон-проводящего оксида (стадия диссоциативной адсорбции). Показано, что коэффициент обмена протия, лёгкого водорода, с поверхностью протон-проводящего оксида во много раз больше по сравнению с коэффициентом обмена дейтерия, тяжёлого водорода. Кроме того реакции лёгкого водорода с кислородом идут во много раз быстрее, в отличие от тяжёлого водорода. В связи с этим имеется возможность использовать другие, более экономичные твёрдофазные окисные соединения, протон-проводящие оксиды.

Вода состоит из молекул H_2O , HDO и D_2O . Из всех изотопов химических элементов физические свойства изотопов водорода отличаются друг от друга наиболее сильно. Это связано с наибольшим относительным изменением масс атомов. В связи с этим, согласно электрохимической резонансной формуле:

$$f = f_0 \frac{1}{Fn}$$

на катоде будет выделяться лёгкий водород, тяжёлый водород, который имеет свою ценность, будет оставаться в жидком остатке.

В докладе представлены обзорные данные, данные экспериментального оборудования, общие выводы, выводы о перспективах использования этой технологии и список литературы. Показана физико-химическая и математическая модель процесса.

АДИАБАТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

А.Я. Столяревский

Центр КОРТЭС,

Россия, г.Москва, ул. Максимова, 4, 123187

E-mail: anatoly.stolyarevsky@ccortes.ru

Технология адиабатической конверсии метана (АКМ) предназначена для получения водорода и метано-водородных смесей (МВС). По технологии АКМ половина производимого водорода образуется из водяного пара, что позволяет относить эту технологию к низкоуглеродной.

В нашей стране освоение технологии АКМ применительно к получению МВС велась в последние годы в соответствии с соглашением между ПАО «Газпром» и ОДК Ростехнологий. В соответствии с этим соглашением в Самарской области на площадке ПАО «Кузнецов» была реализована разработка ООО «Центр КОРТЭС» при участии ряда предприятий г. Москвы, в короткие сроки создана установка МВС-1000 производительностью 1000 нм³/ч. В 2019 г. установка успешно прошла испытания с получением МВС при концентрации водорода до 50%. В июле 2020 г. установка была подключена к газотурбинному двигателю (ГТД) НК-16 мощностью 16 МВт и прошла испытания на многорелочном отсеке серийной камеры сгорания (КС) с целью отработки режима сжигания топливного газа с высоким содержанием водорода. Перевод ГТД НК-16 на работу с МВС позволил по результатам испытаний снизить эмиссию оксида углерода в 2 раза и выполнить нормы по оксидам азота.

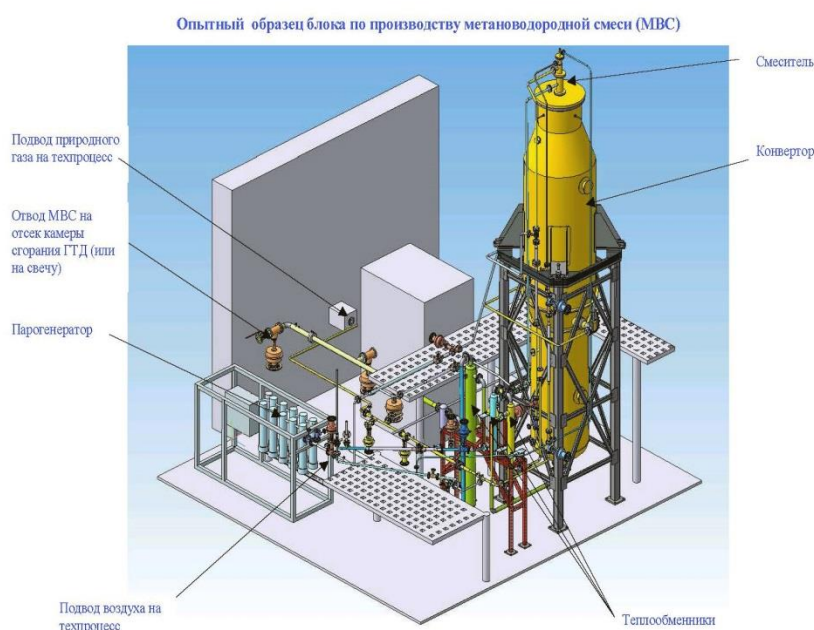


Рис. 1. Компановка блока производства метано-водородного топлива по технологии АКМ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Столяревский А.Я.. Ядерно-технологические комплексы на основе высокотемпературных реакторов. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 123 с.
2. Столяревский А.Я. Метано-водородное топливо // Энергия: экономика, техника, экология. – 2015. – № 3. – С. 16–23.
3. Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Романов К.В. и др. Потенциал метано-водородного топлива в условиях перехода к низкоуглеродной экономике // Газовая промышленность. 2017. № S1 (750). С. 82–85.
4. Столяревский А.Я. Адиабатическая конверсия метана: опыт, перспективы // GasWorld– 2021. – С. 18–21.

НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ

В.П. Толстой, М.В. Канева, Е.В. Батищева, Л.И. Кукло
Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Россия, г. Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 26, 198504
E-mail: v.tolstoy@spbu.ru

Как известно, в настоящее время уделяется большое внимание процессам получения водорода и кислорода при электролизе воды и созданию новых бифункциональных электрокатализаторов для реакций выделения водорода (РВВ) и кислорода (РВК) содержащих, с одной стороны, минимальное количество благородных металлов, а, с другой – обеспечивающих минимальные значения перенапряжения и позволяющих выполнять электролиз с использованием электрического тока, полученного, например, от солнечных батарей.

В докладе сообщается об экспериментальном обосновании нового подхода к поиску таких электрокатализаторов основанного на синтезе методом Ионного Наслаивания (ИН) [1] на поверхности электродов рядов таких электрокатализаторов, анализе их свойств и выборе среди них электрокатализаторов с наилучшими свойствами. Синтез данным методом происходит с участием необратимых реакций адсорбции на поверхности электродов из растворов солей катионов и анионов, образующих при взаимодействии слой труднорастворимого соединения прогнозируемого состава. Благодаря этому удается наносить слои таких соединений на поверхность электродов сложной формы и прецизионно задавать их толщину, а также получать мультислой, состоящие из слоёв различного состава и обладающие новыми электрокаталитическими свойствами.

В качестве примеров получения высокоэффективных электрокатализаторов для РВК рассмотрены условия синтеза методом ИН на поверхности никеля и титана нанослоёв гидратированных оксидов $\text{Ir}_x\text{SnO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [2], $\text{Cu}_x\text{IrO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [3] и Ni_xFeOOH [4]. Отмечается, что нанослои $\text{Ir}_x\text{SnO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_x\text{IrO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ являются эффективными электрокатализаторами в кислых растворах, они дают возможность проводить реакцию при токе 10 mA/cm^2 и значениях перенапряжения равных соответственно 288 и 256 мВ. А нанослои Ni_xFeOOH электрокатализаторами для РВК в щелочной области и значение перенапряжения для них составляет 239 мВ. Обсуждаются также особенности создания на основе синтезированных методом ИН нанослоёв оксигидроксидов переходных металлов бифункциональных электрокатализаторов, а также пути повышения электрокаталитической активности электродов из пластин никеля и возможности замены ими электродов на основе сравнительно дорогостоящего пеноникеля.

Работы по данной тематике поддержаны грантом РФФИ № 18-19-00370П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстой В.П. Основы нанотехнологии ионного наслаивания. – СПб.: Изд. ВПТ, 2020. – 142 с.
2. Tolstoy V., Kaneva M., Lobinsky A., Koroleva A. Direct successive ionic layer deposition of nanoscale iridium and tin oxide on titanium surface for electrocatalytic application in oxygen evolution reaction during water electrolysis in acidic medium // J. of Alloys and Comp. – 2020. – V. 834. – № 155205.
3. Tolstoy V., Kaneva M., Fedotova N., Levshakova A. Low temperature synthesis of $\text{Cu}_{0.3}\text{IrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanocrystals by successive ionic layer deposition and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction during water splitting in acidic medium // Ceram. Intern. – 2020. – V. 46. – № 12. – P. 20122–20128.
4. Tolstoy V., Kuklo L., Gulina L. Ni(II) doped FeOOH 2D nanocrystals, synthesized by Successive Ionic Layer Deposition, and their electrocatalytic properties during oxygen evolution reaction upon water splitting in the alkaline medium // J. of Alloys and Comp. – 2019. – V. 786. – P. 198–204.

ДЕТОНАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

С. М. Фролов

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук,
Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4, 119991
E-mail: smfrol@chph.ras.ru

Представлен обзор литературы по получению водорода из синтез-газа при аллотермической газификации органических отходов в среде перегретого водяного пара и диоксида углерода при атмосферном давлении. Рассмотрены две группы технологий: низкотемпературных (500–1000 °С) и высокотемпературных (выше 1200 °С). Показано, что существующие технологии низкотемпературной газификации характеризуются относительно низким качеством синтез-газа, низкой эффективностью, сложностью управления составом газа и низким выходом водорода. Основные усилия по улучшению таких технологий направлены на предварительную обработку сырья и дополнительную обработку полученного синтез-газа, а также на повышение реакционной способности сырья с помощью катализаторов. В отличие от низкотемпературной газификации, высокотемпературная плазменная газификация обеспечивает высококачественный синтез-газ, высокую эффективность процесса, простое управление составом газа и высокий выход водорода. Однако дуговые и микроволновые плазменные технологии требуют огромных затрат электроэнергии, а также специальных конструкционных материалов и огнеупорных футеровок для стенок газификаторов. Кроме того, газификация сырья в плазменных реакторах в основном происходит при температурах 1200–2000 °С, так что газо-плазменный переход оказывается неостребованной, но энергоемкой промежуточной стадией. В качестве более эффективной альтернативы предлагается и демонстрируется экологически чистая технология детонационных пушек (ДП) для газификации органических отходов. Отходы газифицируются высокоскоростными струями ультра-перегретого водяного пара (УПП), получаемого инновационными импульсными или непрерывными ДП. Пушки работают на детонации смесей синтез-газ–кислород, разбавленных водяным паром. Пушка импульсами или непрерывно нагнетает УПП в проточный реактор-газификатор, обеспечивая в нем интенсивное вихревое движение с фрагментацией и газификацией отходов. В такой среде достигается полная конверсия органических отходов с получением высококачественного синтез-газа с большим выходом водорода, причем сера, хлор и др. элементы, присутствующие в отходах, преобразуются в простые кислоты (H₂S, HCl и др.), отделяемые стандартными методами, а неорганические материалы превращаются в безопасный расплавленный шлак из простых оксидов и солей. По сравнению с плазменными пушками, в ДП высокие температуры газификации (выше 2000–2200 °С) достигаются за счет детонации части получаемого синтез-газа (около 20%), а не за счет энергозатратного газо-плазменного перехода, причем энергозатраты на получение детонации пренебрежимо малы. Кроме того, стенки реактора могут поддерживаться при низкой температуре, так как вихревая структура потока в реакторе обеспечивает динамическое увлечение частиц сырья в зоны высокотемпературной газификации. Это означает, что реактор-газификатор может быть изготовлен из обычных (не жаропрочных) конструкционных материалов. Другие привлекательные особенности новой технологии – простота и масштабируемость. На рисунке показан реактор-газификатор с раздвоенной ДП производительностью до 100 кг отходов в час, смонтированный в 20-футовом морском контейнере. Работа с древесными опилками, кофейным жмыхом, лигнином и водно-угольной суспензией показала возможность получения качественного синтез-газа с выходом водорода до 100 г/кг сырья.

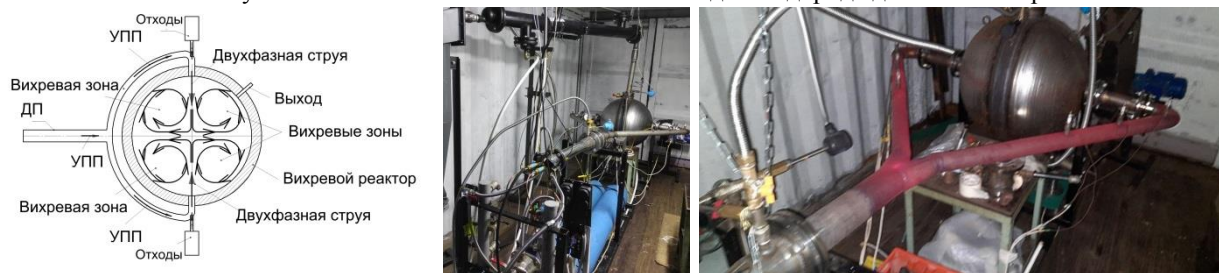


Рис. 1. Схема и фото пилотной установки газификации органических отходов производительностью до 100 кг/час

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИЕЙ БИОГАЗА

М.В. Цветков, Е.А. Салганский, Д.Н. Подлесный, А.Ю. Зайченко, Ю.Ю. Цветкова, И.В. Седов

Институт проблем химической физики РАН,
Россия, г. Черноголовка, пр. ак. Семенова, 1, 142432
E-mail: tsvetkov@icp.ac.ru

Массовое производство водорода и синтез-газа в настоящее время основано в основном на углеводородном и угольном сырье. Преобразование различных углеводородов в синтез-газ и водород включает процесс риформинга, который составляет основу целого ряда современных крупных производств. Однако все существующие конверсионные процессы являются материалоемкими и энергозатратными. Это стимулирует поиск возможных улучшений существующих процессов и разработку новых. Среди перспективных методов конверсии - некаталитические процессы частичного окисления, проводимые в сверхадиабатических режимах фильтрационного горения, при которых может быть достигнута высокая температура реакции при относительно низких затратах энергии в процессе. Другой важной привлекательной особенностью процессов фильтрационного горения является устранение проблем, связанных с закоксовыванием и отравлением катализатора, поскольку процесс зависит не от каталитической активности пористой матрицы, а от высокой температуры реакции.

На сегодняшний день термодинамический подход широко используется для изучения влияния рабочих условий (температура, давление, состав сырья) на оптимизацию конверсии углеводородного сырья, так как проведение расчетов более экономично по сравнению с «методом проб и ошибок».

Рассмотрены режимы воздушной конверсии исходного и осушенного биогаза, а также конверсии с повышенным содержанием кислорода в воздухе. Рассмотрены модельные составы высококалорийного (50 об.% метана) и низкокалорийного (25 об.% метана) биогаза. Проведены расчеты для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К, так как при более низких температурах в продуктах содержится непрореагировавший метан.

По результатам расчетов можно сделать вывод, что при воздушной конверсии низкокалорийного сухого биогаза максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 22,3 и 20,8 об.%, соответственно, при значении $\varphi = 3,2$. В этом случае из одного моля биогаза максимальный выход водорода и монооксида углерода составляет 0,28 и 0,26 моль, соответственно. При воздушной конверсии высококалорийного сухого биогаза максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 26,0 и 16,3 об.%, соответственно, при значении $\varphi = 2,8$. В этом случае из одного моля биогаза максимальный выход водорода и монооксида углерода составляет 0,33 и 0,21 моль, соответственно.

Наличие влаги в биогазе приводит к снижению температуры процесса, объемного содержания в продуктах, а также выхода водорода и монооксида углерода. Однако происходит увеличение соотношения $[H_2]/[CO]$, по сравнению с конверсией сухого биогаза, что предпочтительнее при использовании полученного синтез-газа в процессе Фишера-Тропша или синтеза метанола.

Повышением концентрации кислорода в воздухе при конверсии биогаза с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К можно увеличить как содержание в продуктах, так и выход водорода. При содержании кислорода 41 об.% конверсия низкокалорийного сухого биогаза с $\varphi = 3,6$ позволяет получать газ с содержанием водорода 31,0 об.% и монооксида углерода 28,3 об.%. Максимальный выход водорода и монооксида углерода из одного моля биогаза составляет 0,41 и 0,38 моль, соответственно. При содержании кислорода 41 об.% конверсия высококалорийного сухого биогаза с $\varphi = 3,2$ позволяет получать газ с содержанием водорода 39,0 об.% и монооксида углерода 25,0 об.%. Максимальный выход водорода и монооксида углерода из одного моля биогаза составляет 0,61 и 0,39 моль, соответственно.

Термодинамический расчет равновесных состояний некаталитической конверсии биогаза позволяет получить оценку сверху по составу продуктов и температуре процесса.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания, номер государственной регистрации №АААА-А19-119022690098-3.

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПУТЁМ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ВОДОЙ

Н.С. Шайтура, М.Н. Ларичев

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4,
E-mail: tesh-s@yandex.ru

Процесс окисления алюминия водой с целью получения водорода давно и интенсивно исследуется [1]. Проведенные исследования и предложенные разработки сформировали новое научное направление «алюмо-водородная энергетика» [2]. Предполагается, что производство алюминия будет организовано в местах наибольшего скопления возобновляемых источников энергии. Извлечение запасённой в нём энергии будет осуществляться по требованию, причём хранение и транспорт алюминия от места производства до места потребления являются совершенно безопасными. При окислении алюминия, кроме водорода образуются твёрдые продукты окисления – оксиды и гидроксиды алюминия. Использование их для воспроизводства металла повысит эффективность всего цикла получения водорода. Кроме того, твердые продукты окисления могут быть использованы для удовлетворения нужд других высокотехнологичных отраслей промышленности. В настоящей работе показано, что в зависимости от интенсивности протекания процесса окисления (т.е. от выбора теплового режима протекания процесса и метода активации) продукты окисления будут иметь различную морфологию. Низкотемпературное окисление алюминия водой (атмосферное давление, температуры до 100 °С) представляется наиболее безопасным для потребителя. При окислении микронных порошков алюминия водой скорость образования водорода и степень превращения при отсутствии активации являются низкими. В настоящее время предложен ряд методов активации. В данной работе при выборе метода активации учитывалась его экологичность, т.е. способность активировать процесс окисления алюминия, никак не влияя на состав продуктов окисления. Этим требованиям полностью удовлетворяет ультразвуковая активация, поскольку позволяет полностью окислять микронные порошки алюминия водой, не изменяя состав продуктов. А также этим требованиям удовлетворяет химическая активация небольшими добавками оксида кальция, поскольку данный активатор и его соединения с гидроксидом алюминия (алюминаты кальция) являются малорастворимыми, не токсичными и, кроме того, небольшие добавки оксида кальция только улучшают свойства адсорбентов и катализаторов на основе гидроксида алюминия [3]. Предложенные методы активации процесса обеспечивают полное окисление микронных порошков алюминия водой с достаточной для практического использования скоростью. Методы можно использовать совместно или по отдельности. При одновременном действии ультразвуковой и химической активации в режиме близком к изотермическому наблюдается синергетический эффект [4]. При этом достаточно импульсного воздействия ультразвука вначале стадии интенсивного окисления для достижения высоких скоростей реакции, сопоставимых с непрерывным действием. Тепловой режим проведения процесса окисления оказывает существенное влияние на кинетику процесса. Повышение температуры приводит к интенсификации ряда процессов, как ускоряющих, так и замедляющих процесс окисления в целом [5]. Равномерное выделение водорода, не требующее использования большого объёма буферного накопителя, обеспечивает порционная подача реагентов в реактор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларичев М.Н., Ларичева О.О., Лейпунский И.О., Пшеченков П.А. Реакция алюминиевых частиц с жидкой водой и водяным паром – перспективный источник водорода для нужд водородной энергетики // Известия РАН, сер. «Энергетика». – 2007. – №5. – С.125–139.
2. Школьников Е.И., Жук А.З., Булычев Б.М., Ларичев М.Н., Илюхина А.В., Власкин М.С. Окисление алюминия водой для эффективного производства электроэнергии. – М: Наука, 2012.
3. Przekop R.E., Marciniak P., Sztorch B., Czapik A., Stodolny M., Martyla A. New method for the synthesis of Al₂O₃-CaO and Al₂O₃-CaO-CaCO₃ systems from a metallic precursor by the sol-gel route // Journal of the Australian Ceramic Society. – 2018. – V. 54, №. 4. P. 679–690
4. Ларичев М.Н., Шайтура Н.С., Колокольников В.Н., Ларичева О.О., Школьников Е.И. Окисление алюминиевого порошка АСД-4 водой. Возможности химической и физической активации процесса, получение наноразмерных продуктов окисления // Известия Академии Наук. Серия Энергетика. – №2. – 2010. – С. 85–104
5. Шайтура Н.С., Ларичева О.О., Ларичев М.Н. Изучение механизма низкотемпературного окисления микронного порошка алюминия водой // Химическая физика. – 2019. – №3 – С.9–23.

INTRIGUING ROLE OF CeO₂ IN ENHANCING ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF Pd₃M/C (M = Co, Ni, Cu) IN DIRECT FORMIC ACID OXIDATION FOR HYDROGEN PRODUCTION

C. Goswami,^a B.J. Borah,^a I.P. Prosvirin,^b I.Z. Ismagilov,^b E.V. Matus,^b M.A. Kerzhentsev,^b P. Bharali^a

^aDepartment of Chemical Sciences, Tezpur University, Tezpur, Napaam, 784028, Assam, India

^bBoreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia

E-mail: cgoswami@tezu.ernet.in

Engineering metal/metal-oxide interface and controlling composition are the important strategies which aim towards obtaining efficient nano-sized Pd-based bimetallic electrocatalysts (ECs). Rationally designed ECs for dehydrogenation of formic acid, which is a potential carbon-neutral energy storage feedstock for hydrogen production, play a dynamic role in its proper utilization [1]. Cerium oxide (CeO₂), a non-virulent and semi conductive material has unique features, such as: ability to switch between Ce³⁺ and Ce⁴⁺ states, intrinsic oxygen vacancies in its crystallographic structure, high degree of O₂ storage and transfer ability, redox properties at mild conditions [2]. Herein, Pd₃M alloy nanoparticles anchored on C–CeO₂ (denoted henceforth as Pd₃M/C–CeO₂, M = Cu, Ni, Co) synthesized by a facile and eco-friendly method exhibited significant performance towards formic acid oxidation (FAO) reaction [3,4]. Interestingly, Pd₃M/C–CeO₂ (M = Cu, Ni, Co) ECs displayed the best FAO activity, although, the entire catalysts system catalyzes FAO reaction via “dehydrogenation” pathway. The remarkable performance of Pd₃M/C–CeO₂ (M = Cu, Ni, Co) ECs towards FAO reaction can be mainly attributed to the compositional, electronic and synergistic effects between Pd and the alloyed metal, which leads to Pd lattice contraction and downshift of d-band center, thereby facilitates dehydrogenation of formic acid. The oxygen vacancies in CeO₂ and strong Pd/CeO₂ interactions further contribute towards the overall electrocatalytic behaviour of the materials.

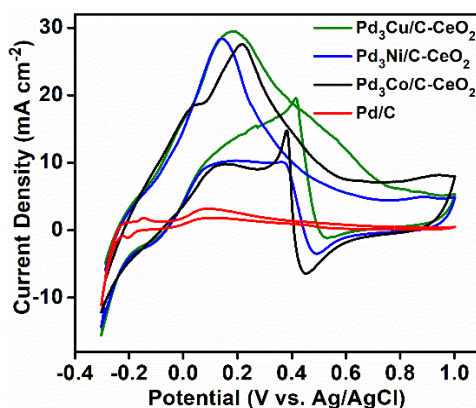


Fig. 1. Comparison of CV curves of Pd₃Cu/C–CeO₂, Pd₃Ni/C–CeO₂, Pd₃Co/C–CeO₂ and Std. Pd/C in N₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M HCOOH

REFERENCES

1. Feng, L., Yang, J., Hu, Y., Zhu, J., Liu, C., Xing, W. Electrocatalytic properties of PdCeO_x/C anodic catalyst for formic acid electrooxidation // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – I. 6. – P. 4812–4818.
2. Ye, L., Mahadi, A.H., Saengruengrit, C., Qu, J., Xu, F., Fairclough, S.M., Young, N., Ho, P.L., Shan, J., Nguyen, L., Tao, F.F., Tedsree, K., Tsang, S.C.E. Ceria nanocrystals supporting Pd for formic acid electrocatalytic oxidation: Prominent polar surface – metal support interactions // ACS Catalysis. – 2019. – V. 9. – I. 6. – P. 5171–5177.
3. Goswami, C., Yamada, Y., Matus, E.V., Ismagilov, I.Z., Kerzhentsev, M.A., Bharali, P. Elucidating the role of oxide–oxide/carbon interfaces of CuO_x–CeO₂/C in boosting electrocatalytic performance // Langmuir. – 2020. – V. 36. – I. 49. – P. 15141–15152.
4. Goswami, C., Saikia, H., Tada, K., Tanaka, S., Sudarsanam, P., Bhargava, S.K., Bharali, P. Bimetallic palladium–nickel nanoparticles anchored on carbon as high-performance electrocatalysts for oxygen reduction and formic acid oxidation reactions // ACS Applied Energy Materials. – 2020. – V. 3. – I. 9. – P. 9285–9295.

СЕКЦИЯ 2



Транспортировка и хранение водорода

О НЕОБЫЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ ВОДОРОДА В ГРАФИТОВЫХ НАНОВОЛОКНАХ

Ю.С. Нечаев^{а)}, Е.А. Денисов^{б)}, А.О. Черетаева^{с)}, С.Ю. Давыдов^{д)}

^{а)} ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, Центр металловедения и физики металлов,
Россия, г. Москва, ул. Радио, 23/9, стр. 2, 105005

^{б)} Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7-9, 199034

^{с)} Тольяттинский государственный университет, НИИ прогрессивных технологий,
Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 146, 445020

^{д)} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, 194021

E-mail: yuri1939@inbox.ru

В настоящей работе была применена эффективная методология [1, 2] для анализа необычных модифицированных данных [3, 4] (никем не воспроизведенных, за исключением [5]) по «супер» сорбции обратимого ($\sim 38 \pm 10$ вес.%) и необратимого ($\sim 11 \pm 3$ вес.%) водорода в ноу-хау активированных графитовых нановолокнах (ГНВ). Анализ термодесорбционных и термогравиметрических данных для необратимого водорода [3, 4] позволил впервые определить (двумя независимыми методами) характеристики основного десорбционного пика, а именно: температуру наибольшей скорости десорбции $T_{\max} = 914\text{--}950$ К, энергию активации десорбции $Q = 39 \pm 3$ кДж/моль, частотный фактор константы скорости процесса десорбции $K_0 \approx 0,15$ с⁻¹, количество выделившегося водорода ~ 7 вес.% H₂. Эти результаты удовлетворительно согласуются с результатами анализа [1, 2] десорбционных данных [5].

Физику процессов, отвечающих пику для необратимого водорода, можно описать, используя результаты [2] для десорбционных процессов, обозначенных там как I и II. Физику «супер» сорбции обратимого водорода можно описать [2, 6–8] на основе спилловер-эффекта и явления Курдюмова для термоупругого равновесия фаз. Ноу-хау технологии активации ГНВ в работах [3–5] можно раскрыть, используя результаты [2] и более детально анализируя данные [3–5], в т.ч. электронно-микроскопические данные из работы [5], интерпретированные в работах [2, 6]. Эти данные [5] можно рассматривать как прямое экспериментальное доказательство реальной возможности «супер» сорбции обратимого водорода.

Некоторые специфические факторы и аспекты, связанные с результатами [3–5], рассмотрены в работах [9, 10]. Следует отметить, что многие исследователи считают результаты [3–5] ошибочными, что не согласуется с нашими результатами. Необходимы дальнейшие совместные исследования.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект No 18-29-19149 мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Cheretaeva A.O. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – P. 25030–25042.
2. Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N. // International Journal of Physical Sciences. – 2015. – V. 10. – P. 54–89.
3. Park C., Anderson P.E., Chambers A., Rodriguez N.M. // Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – V. 103. – P. 10572–10581.
4. Baker R.T.K. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. – Elsevier, 2005. P. 932–935.
5. Gupta B.K., Tiwari R.S., Srivastava O.N. // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – V. 381. – P. 301–308.
6. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. – V. 28. – P. 233–237.
7. Нечаев Ю.С., Денисов Е.А., Шурыгина Н.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2021. – Т. 114. – С. 373–377.
8. Нечаев Ю.С., Денисов Е.А., Александрова Н.М. и др. // Поверхность. – 2022. – Вып. 2 (в печати).
9. Nechaev Yu.S., Yurum A., Tekin A. et al. // American Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – V. 5. – P. 1151–1165.
10. Nechaev Yu.S., Makotchenko V.G., Shavelkina M.B. et al. // Open Journal of Energy Efficiency. – 2017. – V. 6. – P. 73–79.

HYDROGEN OR NOT(HING)!! DOMESTIC HYDROGEN: TECHNOLOGY FOR SAFE HYDROGEN STORAGE AND RELIES

S.P. Verevkin

University of Rostock, Rostock, Germany, Rostock, Dr-Lorenz-Weg 2, D-18059
Samara State Technical University, Russia, Samara, Molodogvardejskaja 244, 443100
E-mail: sergey.verevkin@uni-rostock.de

Organic heteroaromatics as liquid hydrogen storage has been considered as an auspicious alternative to conventional technologies. Due to the very low density of H₂, practical storage and recovery of H₂ has been a challenge in utilizing H₂ as an alternative fuel. An auspicious alternative to conventional approach to hydrogen storage for fuel-cell vehicles is to use organic compounds that have a high capacity to bind hydrogen covalently. Storage and release of the hydrogen is achieved by hydrogenation and dehydrogenation of the organic compounds, and these reactions are done in the presence of a catalyst. For transportation applications, the H₂ storage (hydrogenation) would be done off-board the vehicle. A system based on the catalytic hydrogenation/dehydrogenation reactions of N-substituted aromatics are the most promising as the new class of the liquid organic hydrogen carriers (LOHC). Enthalpies of formation of the different LOHC as well as their fully hydrogenated derivatives were measured by using combustion calorimetry. Vaporization enthalpies for these compounds were derived from vapour pressure temperature dependence measured by transpiration. Enthalpies of formation of the gaseous LOHC were derived and validated with the high-level quantum chemical calculation. Vapor pressures of the liquid LOHC at practically relevant temperature 400 K were assessed from the new experimental data. It has turned out that these vapor pressures were low enough to fulfil the basic requirement for an LOHC. A challenging part of the project has been thermodynamic analysis and selection of liquid organic heteroaromatics for hydrogen storage as an auspicious alternative to conventional technologies.

This study was supported by the Government of Russian Federation (decree №220 of 9 April 2009), agreement №14.Z50.31.0038.

УГЛЕРОДНЫЕ МЕТА-НАНОТРУБКИ КАК МАТЕРИАЛ-НАКОПИТЕЛЬ ВОДОРОДА: DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ

Е.В. Аникина, В.П. Бескачко
Южно-Уральский государственный университет (НИУ),
Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, 454080
E-mail: anikate@inbox.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) уже давно привлекают внимание исследователей из-за возможных применений в компактных и безопасных твердотельных водородных хранилищах [1]. Чистые углеродные нанотрубки, к сожалению, не удерживают достаточное для практического применения количество водорода при необходимых термодинамических условиях (нормальное атмосферное давление и комнатная температура). Решить эту проблему можно путем модификации поверхности УНТ, например, легируя ее атомами металла. Литий, как уже показали предыдущие работы [2], заметно улучшает связь молекулярного водорода с трубкой. Ранее мы уже показали [3], что до 4 молекул H_2 , адсорбированных около адатома лития, обладают энергией связи с УНТ в необходимом интервале [4]. Интересно было проверить, повлияет ли введение лития на поверхность, противоположную стороне сорбции водорода.

DFT расчеты с периодическими граничными условиями были проведены с помощью пакета SIESTA [5]. Расчетные ячейки содержали 4 элементарных ячейки УНТ(7,7). В не периодичных направлениях было взято не менее 50 Å вакуума. Базисные наборы были оптимизированы для всех элементов, входящих в рассматриваемые системы (H, C, Li). С разбиением k -точек $1 \times 1 \times 32$ точность вычисления энергии связи составила ~10 мэВ. Геометрия оптимизировалась методом сопряженных градиентов.

Энергия связи водорода рассчитывалась по формуле $E_{\text{bind}} = E_{\text{УНТ}} + E_{H_2} - E_{\text{УНТ}+H_2} + E_{\text{ср}}$, где $E_{\text{УНТ}}$ – полная энергия чистой или легированной литием УНТ(7,7), E_{H_2} – энергия молекулы водорода, $E_{\text{ср}}$ – поправка Бойса-Бернарди к ошибке суперпозиции базисного набора [6]. Результаты расчетов с локальным приближением для обменно-корреляционного функционала LDA (функционал CA [7]) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Энергия связи (мэВ) молекулы водорода с УНТ(7,7)

Внешняя сорбция H_2		Внутренняя сорбция H_2	
Чистая УНТ	Li внутри	Чистая УНТ	Li снаружи
84	87	129	131

Таблица 1 показывает, что энергии связи водорода с чистой трубкой и с легированной литием совпадают с точностью до погрешности вычисления E_{bind} . К сожалению, это означает, что внедрение адатомов лития со стороны УНТ, противоположной поверхности сорбции водорода, никак не усиливает связь водорода с нанотрубкой. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-42-740002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xia, Y.D. Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges / Y.D. Xia, Z.X. Yang, Y.Q. Zhu // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – V. 1, Iss. 33. – P. 9365–9381.
2. Cabria, I. Hydrogen storage in pure-and Li-doped carbon nanopores: Combined effects of concavity and doping / I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso // Journal of Chemical Physics. – 2008. – V. 128, Iss. 14. – P. 144704.
3. Li-functionalized Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage: Importance of Size Effects / E.V. Anikina, A. Banerjee, V.P. Beskachko, R. Ahuja // ACS Applied Nano Materials. – 2019. – V. 5, Iss. 2. – P. 3021–3030.
4. Theoretical evaluation of hydrogen storage capacity in pure carbon nanostructures / J. Li, T. Furuta, H. Goto *et al.* // Journal of Chemical Physics. – 2003. – V. 119, Iss. 4. – P. 2376–2385.
5. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale *et al.* // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – V. 14, Iss. 11. – P. 2745–2779.
6. Boys, S.F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors / S.F. Boys, F. Bernardi // Molecular Physics. – 2002. – V. 100, Iss. 1. – P. 65–73.
7. Ceperley, D.M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D.M. Ceperley, B.J. Alder // Physical Review Letters. – 1980. – V. 45, Iss. 7. – P. 566–569.

Е.Ю. Аникина, В.Н. Вербецкий
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Россия, г. Москва, Воробьевы горы, 119991
E-mail: helena-anikina@yandex.ru

В современном мире люди сталкиваются с двумя серьезными проблемами. Первая связана с потреблением невозобновляемых энергетических углеводородных ресурсов и, как следствие, их истощением. Вторая связана с загрязнением окружающей среды, образованием парниковых газов и тем, что вызывает изменение климата. Эти две проблемы заставляют искать новые источники энергии. Использование водорода в качестве топлива могло бы решить обе вышеупомянутые проблемы, поскольку водород обладает высокой плотностью энергии на единицу массы, а при его сжигании образуется вода. В 1970-х годах ученые обнаружили большое количество интерметаллических соединений (ИМС) с общей формулой AB , AB_2 , AB_3 , AB_5 и т.д., способных обратимо поглощать и выделять водород в нормальных условиях. ИМС с общей формулой AB_2 со структурой фазы Лавеса $C14$ привлекают внимание многих исследователей, поскольку они обратимо поглощают значительное количество водорода при температуре окружающей среды и умеренном давлении водорода, обладают высокой скоростью реакции водорода с ИМС, легко активируются и могут использоваться в качестве эффективных материалов для хранения. В настоящей работе мы продолжаем наши исследования взаимодействия водорода с ИМС фазовой структурой Лавеса $C14$ общей формулой $(Ti, Zr)-Mn-V$ со стехиометрическими и нестехиометрическими составами с помощью калориметрии Кальве [1-3]. Этот метод непосредственно позволяет измерять две функциональные зависимости: 1) тепловые эффекты реакции в системе ИМС- H_2 с высокой точностью и одновременно 2) изотермы давление-состав.

Система $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.6}-H_2$ была исследована с помощью калориметрии Кальве в диапазоне температур от 333 до 403 К и давления водорода до 50 атм. Были получены зависимости $P_{eq} = f(C)$, $\Delta H_{абс.}(дес.) = f(C)$ и $\Delta S_{дес.} = f(C)$. Показано, что при 333, 353 и 373 К в системе $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.6}-H_2$ существуют две области с постоянными значениями энтальпии реакции, то есть происходит образование двух гидридных фаз – $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.6}H_{-2}$ и $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.6}H_{-3}$ – и значения энтальпии образования три-гидрида больше, чем у ди-гидрида. Мы предполагаем, что поглощение водорода гидридной фазой $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.6}H_{-2}$, вероятно, приводит к некоторому искажению металлической подрешетки, что объясняется характером изменения энтальпии реакции. При экспериментальной температуре 403 К происходит образование одной гидридной фазы $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.6}H_{-2}$. Повышение экспериментальной температуры приводит к незначительному снижению абсолютных значений энтальпии реакции.

Таблица 1. Зависимость от температуры энтальпии реакции для системы $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.6}-H_2$

Температура, К	Диапазон (абсорбция)	$\Delta H_{абс.}, \text{кДж/моль } H_2$	Диапазон (десорбция)	$\Delta H_{дес.}, \text{кДж/моль } H_2$
333	0,7 – 1,4	-30,3±0,2	0,7 – 1,4	27,3±0,3
	1,5 – 2,5	-31,8±0,2	1,5 – 2,5	31,3±1,2
353	0,8 – 1,4	-32,2±0,2	0,6 – 1,3	28,0±0,6
	1,5 – 2,5	-34,6±0,3	1,5 – 2,5	34,5±0,9
373	0,7 – 1,2	-32,1±0,7	0,7 – 1,2	31,8±0,5
	1,6 – 2,5	-34,8±0,4	1,6 – 2,5	35,2±0,5
403	0,7-2,2	-31,6±0,3	0,7 -2,2	31,5±0,4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E.Yu. Anikina, V.N. Verbetsky. Calorimetric investigation of the hydrogen interaction with $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.1}V_{0.1}$. J. Alloys Compd. – 2002. – Т. 330-332. – С. 45–47.
2. E.Yu. Anikina, V.N. Verbetsky. Calorimetric investigation of the hydrogen interaction with $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.2}V_{0.1}$. Int. J Hydrogen Energy. – 2011. – Т. 36. – С. 1344–1348.
3. E.Yu. Anikina, V.N. Verbetsky. Investigation of hydrogen interaction with $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.7}$ by means of calorimetric method. Int J Hydrogen Energy. – 2016. – Т. 41. С. 11520–11525.

МАГНИЙ-ГРАФЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ И ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, Б.П. Тарасов
Институт проблем химической физики РАН,
Россия, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1, 142432
E-mail: arbuzov@icp.ac.ru

Среди водород-аккумулирующих материалов одним из наиболее перспективных являются магний и его сплавы. Гидрид магния содержит 7,6 мас.% водорода, что превышает водородоемкость других известных металлических систем, обратимо взаимодействующих с водородом. Однако имеется ряд недостатков, препятствующих широкому использованию магния в качестве водород-аккумулирующего материала. Из-за высокого активационного барьера диссоциации молекул H_2 и медленной диффузии атомов водорода через слой гидрида магния скорости как гидрирования, так и дегидрирования при температурах ниже 350 °С невысоки. Необходим поиск магнийсодержащих систем и композитов, сохраняющих водородсорбционные свойства магния, но свободных от недостатков его практического использования как материала, обратимо сорбирующего водород. Поэтому в последние годы в Лаборатории водородного аккумулирования энергии ИПХФ РАН проводится разработка магний-графеновых водород-аккумулирующих материалов, исследование особенностей их формирования и механизмов протекающих процессов.

Предложены оригинальные способы получения металл-графеновых катализаторов гидрирования, заключающиеся в одновременном восстановлении оксида графита и ионов металла (Pd, Pt, Ni). Полученные катализаторы представляют собой частицы металла размером 2–5 нм, равномерно распределенные на поверхности графеноподобного материала (ГПМ) [1, 2]. Разработан никельсодержащий углерод-графеновый катализатор гидрирования одновременным восстановлением оксида графита и никеля(II) и синтезом углеродных нановолокон в потоке смеси $Ar:H_2:C_2H_4$ при температуре 700 °С [3]. Магниево-водород-аккумулирующие композиты получены механохимическим способом, обработкой смеси магния и металл-графеновых катализаторов в планетарно-шаровой мельнице в водородной среде [4]. Добавка металл-графеновых катализаторов увеличивает скорость механосинтеза гидрида магния в 1,5–2 раза. Установлено, что после проведения 10 циклов дегидрирования/гидрирования степень превращения Mg в MgH_2 составляла не менее 93%. Таким образом, композиты, состоящие из 95–80% MgH_2 и 5–20% М/ГПМ, содержат 7–6,5 мас.% обратимого водорода и могут быть использованы для создания аккумуляторов водорода многократного действия. Металл-графеновые материалы выполняют как минимум 3 функции: 1 – являются катализаторами гидрирования, обеспечивая диссоциацию молекул водорода, 2 – увеличивают теплопроводность композиционного материала, 3 – препятствуют спеканию высокодисперсных металлических частиц при высокотемпературном разложении гидридных фаз [5].

Разработанные магний-графеновые материалы могут быть использованы для создания компактных металлгидридных аккумуляторов и генераторов водорода для водородных технологий.

В докладе приведены результаты работ по теме Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5) и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-01069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2551673 РФ. МПК8 B01J 23/44. Палладийсодержащий катализатор гидрирования и способ его получения / А.А. Арбузов, М.В. Ключев, П.А. Калмыков, Б.П. Тарасов, Н.А. Магдалинова, В.Е. Мурадян. Заявлено 27.12.2013; Оpubл. 27.05.2005, Бюл. № 15. – 6 с.
2. Пат. 2660232 РФ. МПК8 B01J 23/775. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения / А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, А.А. Володин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов. Заявлено 15.06.2016; Оpubл. 10.07.2018, Бюл. № 19. – 8 с.
3. Пат. 2748974 РФ. МПК8 B01J 23/775. Никельсодержащий углерод-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения / А.А. Арбузов, А.А. Володин, С.А. Можжухин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов. Заявлено 28.07.2020; Оpubл. 02.06.2021, Бюл. № 16. – 8 с.
4. Пат. 2675882 РФ. МПК8 C01B 6/04. Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения / А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, А.А. Володин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов. Заявлено 21.12.2016; Оpubл. 25.12.2018, Бюл. № 36. – 8 с.
5. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozzhuhin S.A., Volodin A.A., et al. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites // Int. J. Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – P. 29212–29223.

СИСТЕМНАЯ ИНТЕГРАЦИЯ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ УСТРОЙСТВ С ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫМИ ТОПЛИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАМИ

Д.В. Блинов^{1,2}, В.И. Борзенко¹, А.В. Бездудный¹, А.Н. Казаков¹

¹ Объединенный институт высоких температур (ОИВТ РАН),

Россия, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2

² Национальный исследовательский университет «МЭИ»,

Россия, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная 14

E-mail: D.V.Blinov.IHTRAS@ya.ru

Использование металлгидридных систем аккумулирования и очистки водорода на основе интерметаллических сплавов, способных селективно и обратимо поглощать водород, перспективно для создания систем аккумулирования энергии с дальнейшей интеграцией в состав стационарных энергоустановок на базе топливных элементов ТЭ и электролизеров [1, 2].

При разработке подобных автономных систем энергообеспечения важнейший класс научно-технических задач связан с разработкой эффективных технологий системной интеграции металлгидридных устройств с ТЭ и электролизерами с учетом согласований графиков потребления и выработки электроэнергии, потоков водорода и потоков тепловой энергии. Это возможно только с использованием модельных интегрированных систем, включающих основные элементы системы топливообеспечения автономных энергоустановок [3].

В данной работе исследуется возможность использования термоэлектрического преобразователя (элемента Пельтье) для дополнительного охлаждения металлгидридного устройства (объем запасаемого водорода $\sim 1 \text{ м}^3$) при его интеграции с ТЭ мощностью до 1 кВт (э) и электролизером (до 100 л/ч) с твердополимерными электролитами. Достоинствами применения термоэлектрического преобразователя является простота конструкции, отсутствие подвижных частей, отсутствие применения дополнительных газов или жидкостей (теплоносителей, фреонов), низкая стоимость в сравнении с фреоном и при этом высокая разница температур сопоставимая с фреонными чиллерами, при обращении направления тока возможность осуществления как охлаждения, так и нагревания металлгидридного реактора, практически полное отсутствие шума. В работе также показаны этапы разработки и создания водородного накопителя энергии на ТЭ с металлгидридным хранением водорода, а именно: разработка состава низкотемпературного водородпоглощающего сплава; разработка металлгидридного устройства; проблемы интеграции водородного накопителя с ТЭ и электролизером с согласованием потоков водорода и тепла; оптимизация системы нагрева/охлаждения и разработка системы управления.

Экспериментально показана возможность использования системы охлаждения с применением термоэлектрического преобразователя для металлгидридной системы хранения водорода. Использование элемента Пельтье позволило увеличить более чем в 10 раз закачиваемый объем водорода в металлгидридный реактор при зарядке от электролизера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – Т. 12. – С. 14–37.
2. Хохонов А.А., Шайхатдинов Ф.А., Бобровский В.А., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Рыбина Е.О. Технологии хранения водорода. Водородные накопители энергии // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т.34. – №12. – С. 47–52.
3. Khayrullina A.A., Blinov D.V., Borzenko V.I. Novel kW scale hydrogen energy storage system utilizing fuel cell exhaust air for hydrogen desorption process from metal hydride reactor // Energy. – 2019. – Vol.183. – P. 1244–1252.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК И УСЛОВИЙ ФАБРИКАЦИИ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ К ВОДОРОДУ ТАБЛЕТОК НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

Д.Г. Видяев, Е.А. Борецкий, И.К. Зайцев, В.И. Иванов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vidyaevdg@tpu.ru

Бурное развитие промышленности способствует интенсивному росту потребления энергоносителей. Наряду с этим, повышение требований к их экологичности и безопасности вынуждает отказываться от двигателей, работающих на производных нефти и природного газа и загрязняющий своими выбросами окружающую среду, и вести поиск новых альтернативных источников энергии.

В качестве одного из перспективных экологически чистых энергоносителей рассматривается водород, так как продуктом его сгорания в кислороде будет вода. При этом он обладает высокой удельной энергией сгорания, в 3 раза выше, чем у бензина [1].

Однако водород проявляет высокую химическую активность и взрывоопасен, что обуславливает повышенные требования к условиям его хранения и транспортировки [2]. Используемые в настоящее время способы хранения газа, такие как, в баллонах, в сжатом или сжиженном состоянии, и в виде гидридов металлов имеют достаточно низкие массовые показатели и высокую себестоимость получения, соответственно.

Возможным путем решением проблемы может быть использование для хранения водорода углеродных материалов, так как они имеют относительно малую стоимость и на их основе можно создать изделия с высокоразвитой сорбционной поверхностью [3, 4]. Для снижения затрат на извлечения из материала сорбированного водорода очевидно, что предпочтительно обеспечить физический характер сорбции, так в этом случае энергия связи молекул газа будет ниже, в сравнении с химическим вариантом сорбции.

В данной работе представлены результаты анализа сорбционной способности к водороду таблеток из технического углерода, полученных при давлениях 10–60 МПа с добавлением и без добавления в прессуемую смесь пластификатора. В качестве пластификатора использовался стеарат натрия в количестве 3–5 массовых процентов.

В ходе исследований проводилась оценка удельных объема пор и сорбционной поверхности полученного образца. Установлено, что рост давления и доли пластификатора приводит к уменьшению объема пор, а величина удельной поверхности не превышает $3,7 \text{ м}^2/\text{г}$.

Кроме того, в процессе работы определялся массовый показатель сорбции водорода для изготовленных углеродных таблеток, для чего таблетки помещались в атмосферу водорода и выдерживались в течение нескольких часов под давлением 0,3 МПа. Установлено, что наилучший показатель массосодержания водорода $\sim 0,1 \text{ мас.}\%$ достигается в образцах, полученных при давлении 60 МПа и содержании пластификатора 5 мас. %.

Таким образом, показано, что наилучшие результаты по сорбции водорода получаются на наиболее микропористых из исследованных образцов, следовательно, возможными путями достижения высокой сорбционной активности являются увеличение давления и использование эффективного реагента, что должно обеспечить получение в углеродном сорбенте развитой микропористой структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузык Б. Альтернатива, которой нельзя не воспользоваться // Мировая энергетика. – 2007. – № 10 (46). – С. 17–19.
2. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справ. изд. / Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.
3. Борецкий Е.А., Видяев Д.Г., Савостиков Д.В. Аккумулирование водорода углеродсодержащими наноструктурными системами // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58., № 2-2. – С. 68–72.
4. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: ин-т катализа СО РАН, 1995. – 518 с.

НИКЕЛЬ–МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

А.А. Володин, А.А. Арбузов, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов
Институт проблем химической физики РАН,
Россия, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1, 142432
E-mail: alexvol@icp.ac.ru

В докладе обсуждаются перспективы использования никель-металлогидридных источников тока, демонстрируются их достоинства и недостатки, обобщается накопленный экспериментальный материал по улучшению их производительности. Рассматриваются последние достижения модификации анодных и катодных материалов, а также электролитов, включая полимерные гели и ионные жидкости. Детально описываются современные методы изучения физико-химических свойств интерметаллических соединений, которые используются в современных Ni-MH источниках тока и аккумуляторах водорода.

Демонстрируются результаты работ Лаборатории материалов для водородного аккумулирования энергии ИПХФ РАН по разработке металлогидридных аккумуляторов водорода и химических источников тока. Показаны перспективы использования новых композиционных материалов для создания никель-металлогидридных источников тока и щелочных топливных элементов нового поколения [1–9]. Особое внимание уделено результатам совместных работ в рамках Международного партнерства по водородной энергетике в тесном сотрудничестве с иностранными исследовательскими группами Норвегии, Германии, Франции, ЮАР, Индии и Китая.

В результате проведенных работ выявлены закономерности взаимодействия с водородом интерметаллидов различного химического состава и структуры в широком интервале температур и давлений. Накоплен большой опыт по синтезу углеродных наноструктур разных типов и формированию композитов на их основе. Показано, что добавка углеродных наноструктур к гидридам металлов значительно улучшает их теплопроводность и кинетику гидрирования-дегидрирования. Предложен и использован новый метод определения эффективного коэффициента диффузии водорода в гидридах.

В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Государственного задания (Гос. рег. № АААА-А19-119061890019-5) и при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 19-03-01069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozhzhuhin S.A., Volodin A.A., Fursikov P.V. Composite materials with 2D graphene structures: Applications for hydrogen energetics and catalysis with hydrogen participation // Journal of Structural Chemistry. – 2018. – V. 59. – № 4. – P. 830–838.
2. Volodin A.A., Denys R.V., Wijayanti I.D., Suwarno, Tarasov B.P., Antonov V.E., Yartys V.A. Study of hydrogen storage and electrochemical properties of AB₂-type Ti_{0.15}Zr_{0.85}La_{0.03}Ni_{1.2}Mn_{0.7}V_{0.12}Fe_{0.12} alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 793. – P. 564–575.
3. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozhzhuhin S.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Lototsky M.V., Yartys V.A. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by Ni-graphene nanocomposites // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – P. 29212–29223.
4. Тарасов Б.П., Можжухин С.А., Арбузов А.А., Володин А.А., Фокина Э.Э., Фурсиков П.В., Лотоцкий М.В., Яртыс В.А. Особенности гидрирования магния с Ni-графеновым покрытием // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, – № 5. – С. 772–777.
5. Wijayanti I.D., Denys R., Suwarno, Volodin A.A., Lototsky M.V., Guzik M.N., Nei J., Young K., Roven H.J., Yartys V. Hydrides of Laves type Ti-Zr alloys with enhanced H storage capacity as advanced metal hydride battery anodes // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 828. – P. 154354.
6. Володин А.А., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Корреляция между характеристиками процессов газофазного и электрохимического гидрирования интерметаллических соединений // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, – № 5. – С. 796–802.
7. Kazakov A.N., Blinov D.V., Bodikov V.Y., Mitrokhin S.V., Volodin A.A. Hydrogen storage and electrochemical properties of annealed low-Co AB₅ type intermetallic compounds // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – P. 13622–13631.
8. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Y.Y., Kashin A.M., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M.V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. V. 46. P. 13647–13657.
9. Volodin A.A., Arbuzov A.A., Fursikov P.V., Tarasov B.P. Nickel-graphene nanostructures: Synthesis, study and applications // Macromolecules. – 2021. – V. 54. – No. 2. – P. 180–184.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ ВОДОРОДАККУМУЛИРУЮЩИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe-Ti ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Л.Е. Калугин, Е.А. Ермолаева
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, 420015
e-mail: a.dresvyannikov@mail.ru

Железо-титановый сплав сравнительно недорог, а образующиеся на его основе гидриды диссоциируют при температурах 320–370 К с низкой теплотой образования. Относительно малозатратным способом получения дисперсных полиметаллических систем на основе титана является электрохимическое восстановление ионов металлов на титане в водных растворах. Хотя титан является химически реакционноспособным металлом, тонкая оксидная пленка, образующаяся на его поверхности малопроницаема и защищает металл от дальнейшего окисления. Высокая концентрация окислителя и присутствие фторид-ионов уменьшают защитную функцию оксидной пленки, нарушая ее стабильность и целостность. Присутствие хлорид-ионов в кислых растворах расширяет диапазон стабильности Ti(IV) при более низких значениях $\text{pH} < 1,5$. Введение фтористоводородной кислоты способствует формированию наноструктурированных тубулярных оксидных слоев на поверхности титана. Эта особенность поведения связана с высокой растворимостью титана в присутствии фторид-ионов любой концентрации. Присутствие фторид-ионов в растворе способствует дестабилизации пассивности, активируя поверхность титана. В таких растворах TiO_2 непрерывно растворяется, хотя его растворимость в воде крайне низкая. По аналогии с дисперсным алюминием, который более хорошо изучен, можно предположить, что пассивный слой на частицах титана состоит из внутреннего оксидного слоя и внешнего оксидно-гидроксидного слоя, образованного при реакции с молекулами воды. Молекулы воды могут транспортироваться через пассивную пленку, чему способствует активирующее действие галогенид-ионов, и взаимодействуют с металлическим титаном с выделением водорода, при этом в качестве промежуточного соединения образуется Н. Соответственно, металлический титан, водород и интермедиат Н могут рассматриваться, как возможные восстановители в реакционной системе Ti-Fe(III) в водной среде.

Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) исследованы топография и элементный состав поверхности (приповерхностной области) частиц биметаллической системы Fe-Ti. Обнаружено, что образец состоит из частиц разной топологии: частицы в виде «хлопьев» разных размеров от единиц до нескольких сотен микрометров, которые, в свою очередь, представляют собой «конгломераты» из более мелких частиц размером порядка 100 нм; массивные сплошные частицы неправильной формы. По результатам элементного Оже-анализа установлено, что на поверхности частиц присутствуют С, Ti, O, Fe, а в объеме - Ti, O, Fe.

Рентгенографический анализ порошка синтезированной биметаллической системы Fe-Ti подтверждает результаты Оже-анализа. Образец содержит две доминирующие фазы (рис.1): α -Fe с кубической объемноцентрированной и α -Ti с гексагональной плотноупакованной решеткой. Судя по рефлексам рентгеновской дифрактограммы, исследуемый образец представляет собой механическую смесь кристаллитов α -Fe и α -Ti. Спекание данного образца в вакууме позволяет получать интерметаллиды (TiFe , Ti_2Fe) и системы на их основе с дополнительно вводимыми элементами (V, Co, Mn и др.), обладающие потенциально высокими водородаккумулирующими свойствами.

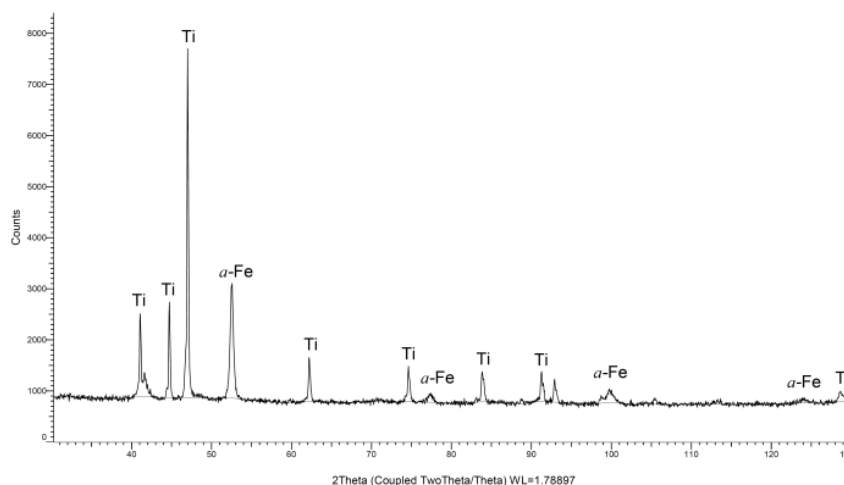


Рис.1. Рентгеновская дифрактограмма дисперсной биметаллической системы Fe-Ti

РАЗВИТИЕ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В РАМКАХ КОНЦЕПЦИИ POWER-TO-GAS И POWER-TO-X

Д.О. Дуников, В.И. Борзенко
Объединенный институт высоких температур РАН,
Россия, г. Москва, у. Ижорская, 13 стр. 2, 125412
E-mail: h2lab@mail.ru

Водород рассматривается в качестве универсального промежуточного энергоносителя в декарбонизированной энергетике. В настоящее время использование водорода рассматривается внутри концепции Power-to-Gas (электроэнергия в газ, PtG или P2G), которая в последнее время расширяется до концепции Power-to-Hydrogen и Hydrogen-to-X (электроэнергия в водород и водород во что угодно), включающей производство водорода электролизом за счет ВИЭ и традиционных мощностей, например, АЭС, и его использование на транспорте, в промышленности, в быту и для производства электроэнергии, в том числе в системах аккумулирования энергии (рис. 1).

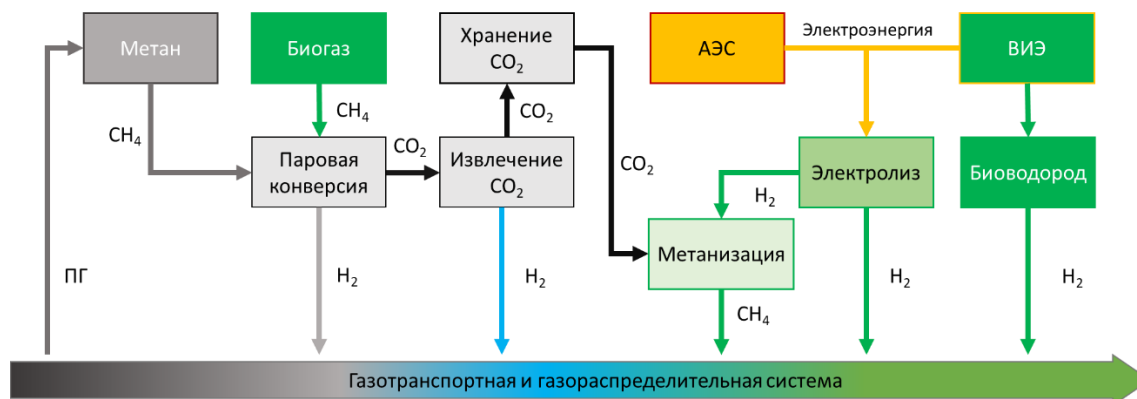


Рис. 1. Объединение и декарбонизация газового и электроэнергетического секторов с использованием технологии Power-to-Gas

Важнейшим преимуществом концепции Power-to-Gas является использование уже существующей сети транспортировки и распределения природного газа, что позволяет избежать необходимости развития с нуля водородной инфраструктуры. Капитальные затраты на создание систем P2G определяются в основном стоимостью используемых электролизеров, которые составляют порядка 3100-6600 долл. США/кВт для систем с твердополимерным электролитом и 2100-57000 долл. США/кВт для щелочных [1]. Хотя смеси водорода и природного газа могут быть использованы напрямую, для топливных элементов с твердополимерной мембраной необходим водород высокой степени чистоты. Извлечение водорода из смесей с природным газом отличается от традиционных способов очистки водорода из-за малой концентрации H_2 в смеси (5-10 %об.). Промышленным стандартом является использование короткоциклового адсорбции (КЦА) для извлечения водорода из газовых смесей, содержащих 60-90% водорода. Однако их применение экономически не привлекательно при малых концентрациях H_2 , например, для газового трубопровода с давлением 2.1 МПа (10% H_2) затраты на извлечение водорода составляют 3,3-8,3 долл. США/кг, причем существенную часть затрат приходится на рекомпрессию природного газа после выделения водорода [2]. Повысить эффективность извлечения водорода из газовых смесей можно с помощью металлгидридов, обеспечивающих селективное поглощение водорода. Успешное разделение смеси водорода (10%) и метана с помощью металлгидридов семейства $LaNi_5$ в реакторах непрерывного действия было продемонстрировано в работах ОИВТ РАН [3]. Применение новых технологий может существенно снизить стоимость выделения чистого водорода в системах Power-to-Gas и повысить их экономическую привлекательность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu G., Chen C., Thuan Lu H., Wu Y., Liu C., Tao L., Men Y., He G., Gang Li K. A Review of Technical Advances, Barriers, and Solutions in the Power to Hydrogen (P2H) Roadmap // Engineering. 2020.
2. Melaina M.W., Antonia O., Penev M. Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues. National Renewable Energy Laboratory. Technical Report NREL/TP-5600-51995. 2013.
3. Dunikov D., Blinov D. Extraction of hydrogen from a lean mixture with methane by metal hydride // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Т. 45. № 16. — С. 9914-9926.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА АДсорбЦИОННОГО ТИПА

С.Н. Клямкин, С.В. Чуви́ков

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,

Россия, Москва, Ленинские горы, д.1/3

E-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru

Среди различных способов хранения водорода его сжатие до 700 бар в баллонах высокого давления является в настоящее наиболее технологически отработанным и широко применяемым. Одним из подходов, направленных на повышение эффективности систем хранения высокого давления, может быть интегрирование в емкость адсорбирующих газ материалов. Металл-органические координационные полимеры (МОКП или MOF) в этом качестве имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными сорбентами (цеолитами, углеродными материалами). Это новый класс гибридных кристаллических соединений, образованных металлическими кластерами, соединенными органическими линкерами. Благодаря рекордным значениям удельной поверхности и пористости, широким возможностям модифицирования для некоторых МОКП характерна исключительно высокая адсорбционная емкость по отношению ко многим газам, включая водород [1]. Для оценки применимости данного типа сорбентов к системам, функционирующим при высоких давлениях, необходимы экспериментальные данные для соответствующего барического диапазона, которые практически отсутствуют.

В представленной работе с использованием уникальной установки для волюметрических измерений в области высоких давлений [2,3] изучены водородсорбционные свойства ряда наиболее коммерчески доступных МОКП серии Basolite®: A100, F300, C300, Z1200, Z377. Эти соединения обладают различными химическим составом и пористой структурой, и сравнительный анализ их взаимодействия с водородом в широком интервале температур и давлений позволяет сделать принципиально важные выводы о применимости таких сорбентов в системах хранения. Было установлено, что ключевым фактором при оценке эффективности материала является не только избыточная адсорбционная емкость, обычно рассчитываемая в ходе экспериментальных измерений и зависящая главным образом от величины удельной поверхности сорбента. Реальная емкость системы определяется оптимальным балансом между кристаллографической плотностью материала и его пористостью. Большое значение имеют также термобарические условия использования. Показано, что применение схемы «низкотемпературная адсорбция – высокотемпературная десорбция» существенно увеличивает количество доступного потребителю водорода.

Работа выполнена в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды"

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shet S. P., Priya S.S., Sudhakar K., Tahir M. A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – V.46. – P. 11782–11803.
2. Klyamkin S.N., Chuvikov S.V., Maletskaia N.V., Kogan E.V., Fedin V.P., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N.. High-pressure hydrogen storage on modified MIL-101 metal-organic framework // Int. J. Energy Research. – 2014. – V.38 (12). – P.1562–1570.
3. Chuvikov S. V., Berdonosova E. A., Krautsou A., Kostina J. V., Minin V. V., Ugolkova E. A., Klyamkin S. N. Peculiarities of high-pressure hydrogen adsorption on Pt catalyzed Cu-btc metal-organic framework // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – V.23. – P.4277–4286.

СОВРЕМЕННЫЕ СИСТЕМЫ ОЖИЖЕНИЯ ВОДОРОДА

М.П. Крикунова, А.С. Кротов, Я.В. Самохвалов, Е.А. Сизов
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
Россия, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д.5, стр.1, Москва, 105005
E-mail: krikunova.margarita.p@gmail.com

Процесс перехода на водородную энергетику связан с проблемой транспортировки водорода, одним из способов решения которой является перевозка водорода в сжиженном состоянии. В связи с этим, актуальным становится разработка технологических решений, позволяющих создавать эффективные и безопасные установки ожижения водорода.

Технологические решения, касающиеся низкотемпературной части, зависят от производительности установки и ограничены в используемых рабочих веществах ввиду необходимости охлаждения до температур не более 33 К. Схемные решения низкотемпературной части установок ожижения водорода хорошо изучены, а их эффективность зависит в основном от параметров машин и аппаратов. Предварительное охлаждение может осуществляться с помощью замкнутых циклов и открытых циклов с внешним охлаждением жидким азотом. Поставки жидкого азота экономически невыгодны для удалённых районов со слабо развитой инфраструктурой. Замкнутые схемы могут быть реализованы по разнообразным схемам в зависимости от температуры предварительного охлаждения. Наиболее эффективными являются циклы охлаждения на смешевых хладагентах, так как охлаждение происходит за счет кипения хладагента на разных температурных уровнях при постоянном давлении.

Авторами предлагается технологическое решение для установки ожижения водорода малой производительности. Схемное решение имеет следующие особенности:

- низкотемпературный контур на гелии, работающий по циклу Брайтона;
- предварительное низкотемпературное охлаждение контуром, работающим по циклу на смешевом хладагенте, до температур порядка 82 К;
- предварительное высокотемпературное охлаждение контуром, работающим по циклу на смешевом хладагенте, до температур порядка 200 К;
- проведение орто-пара конверсии водорода внутри теплообменных аппаратов.

В работе подробно описывается выбор схемного решения, а также способ подбора и оптимизации рабочих параметров установки. При разработке было предусмотрено блочно-модульное исполнение, которое позволяет уменьшить время установки и стыковки оборудования и снизить затраты на пусконаладочные работы. Также представлена блок-схема, отображающая разбиение системы на блоки и схема расположения блоков на площадке с учетом норм безопасности. Показаны затраты на сжижение с учетом параметров реальных машин и описаны возможные пути уменьшения полученных энергозатрат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamiya S., Isano K., Kariya D., Komiya T., Yamagochi A., Takaoka Y. Technologies of hydrogen liquefaction, transport and storage – Paving the way to a hydrogen fueled future // Kawasaki Technical Review – No.176 – 2016 – February – C.51-58.
2. Yin, L., Ju, Y. Review on the design and optimization of hydrogen liquefaction processes // Front. Energy – 2020 – C. 530–544.
3. D.O. Berstad, J.H. Stang, P. Nekså/Large-scale hydrogen liquefier utilising mixed-refrigerant pre-cooling // international journal of hydrogen energy 35. – 2010 – C.4512–4523.
4. Krotov, A. S., Zherdev, A. A., Vasilyev, A. O., Verkhovnyi, A. I. Cryosurgical device operating in a closed cycle on a mixed refrigerant // Refrigeration Science and Technology. – 2018 – September –C. 8–12.
5. Krotov, A., Kolesnikov, A., Samokhvalov, Y., Kuznetsov, R., Pronin, D., Zherdev, A. Study of mixed refrigerant natural gas liquefaction process using a mixture of non-flammable refrigerants// Refrigeration Science and Technology. – 2019 – Part F147717 – C. 233–237.
6. Krotov, A. S., Samokhvalov, Y. V., Zhidkov, D. A., Zherdev, A. A., Vlasov, A. I., Yakovlev, V. O., Fedorenko, V. D. Development of technologies and mobile modular complexes for getting liquid products from associated petroleum gas // Chemical and Petroleum Engineering. – 2019 – 54(11-12) –C. 815-820.
7. Krotov, A., Kolesnikov, A., Samokhvalov, Y., Zhidkov, D., & Vasilev, M. Research of mixed refrigerant cycle for liquefaction of natural gas depending on ambient conditions and its regulation // Paper presented at the Refrigeration Science and Technology – 2019 – August – C.401-406.

МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ВОДОРОДНОЙ ПРОГРАММЕ ЮАР

М.В. Лотоцкий

Центр компетенции «HySA Systems», Западно-Капский университет,
South African Institute for Advanced Materials Chemistry, University of the Western Cape,
Private Bag X17, Bellville 7535, South Africa
E-mail: mlototsky@uwc.ac.za

В 2008 г. Правительство ЮАР стартовало долгосрочную (15 лет) национальную программу по развитию и коммерциализации технологий водорода и топливных элементов, «Hydrogen South Africa / HySA». Программа курируется Департаментом Науки и Инноваций ЮАР («DSI») и выполняется тремя центрами компетенции на базе ведущих национальных университетов и научных организаций, включая центр компетенции по системной интеграции и апробированию технологий водорода и топливных элементов («HySA Systems») Южноафриканского института химии улучшенных материалов («SAIAMC») Западно-Капского университета («UWC»). Одним из направлений деятельности центра является разработка и внедрение металлгидридных материалов и технологий.

Технологические ниши использования металлгидридов в значительной степени определяются спецификой конкретных приложений, включая компактное хранение и переработку (компримирование, извлечение и очистка) газообразного водорода, хранение и преобразование энергии (электрохимические источники тока, утилизация низкопотенциальной теплоты), гидридное диспергирование металлов и сплавов и целый ряд других процессов. Для каждого конкретного приложения, создание конкурентоспособной технологии требует сочетания фундаментальных исследований с инженерными разработками, начиная с создания рецепта и технологии приготовления металлгидридного материала, свойства которого являются оптимальными для данного приложения, и заканчивая его интегрированием в систему с заданными техническими характеристиками.

Основной мотивацией работ в области металлгидридных материалов и технологий в ЮАР является наличие богатой сырьевой базы. Помимо металлов платиновой группы, продвижение которых на рынок водородных технологий является первоочередным приоритетом программы «HySA», ЮАР входит в десятку ведущих стран по запасам минерального сырья, а в ряде случаев и производства основных компонентов гидридообразующих сплавов, включая титан, ванадий, никель, марганец, РЗМ, и т.п. [1].

В настоящем докладе приводится обзор работ по металлгидридным материалам и технологиям, выполненным в «SAIAMC» и «HySA Systems» в 2007–2021 гг. под руководством докладчика, в том числе:

- Разработка поверхностно-модифицированных металлгидридных материалов, толерантных к отравлению газовыми примесями, и их использование в системах извлечения и очистки водорода [2].
- Моделирование фазовых равновесий в системах газообразного водорода с гидридообразующими металлами и сплавами [3], а также тепломассообмена в металлгидридных реакторах [4].
- Новые высокоэффективные водородаккумулирующие композиты на основе гидрида магния [5].
- Разработка металлгидридных систем для газофазных приложений, включая водородные аккумуляторы [6] и металлгидридные компрессоры водорода [7].
- Разработка интегрированных водородных энергоустановок, использующих металлгидриды [8].

Многие из вышеуказанных работ выполнялись в рамках международного сотрудничества, включая проект БРИКС с участием российских партнеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>. – 12.02.18.
2. Lototsky M., et al. Application of surface-modified metal hydrides for hydrogen separation from gas mixtures containing carbon dioxide and monoxide // J. Alloys Comp. – 2013. – V.580. – P. S382-S385.
3. Lototsky M.V. New model of phase equilibria in metal – hydrogen systems: Features and software // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – V.41. – P.2739-2761.
4. Satya Sekhar B., et. al. Performance analysis of cylindrical metal hydride beds with various heat exchange options // J. Alloys Comp. – 2015. – V.645. – P. S89-S95.
5. Lototsky M., et al. An outstanding effect of graphite in nano-MgH₂–TiH₂ on hydrogen storage performance // J. Mater. Chem. A. – 2018. – V.6. – P. 10740-10754.
6. Lototsky M., et al. Metal hydride hydrogen storage tank for fuel cell utility vehicles // Int. J. Hydrogen Energy. – 2020. – V.45. – P.7958-7967.
7. Lototsky M., et al. Industrial-scale metal hydride hydrogen compressors developed at the South African Institute for Advanced Materials Chemistry // Mater. Today: Proc. – 2018. – V.5. – P. 10514-10523.
8. Tarasov B.P., et al. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – V.46. – P. 13647–13657.

ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСФЕРНОГО ГИДРИРОВАНИЯ–ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ МЕТИЛЭТИЛКЕТОН – ДЕКАЛИН/БУТАНОЛ-2 – НАФТАЛИН

А.В. Лучкова, М.Е. Коннова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»,
Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, 443100
E-mail: a-luchkova@list.ru

Проблема хранения и транспортирования водорода даже после обширного изучения по-прежнему вызывает интерес. В данных тезисах приведены последние результаты исследования трансферного гидрирования – дегидрирования переносом водорода в системе метилэтилкетон – декалин/бутанол-2 – нафталин.

Бутанол-2 является достойным кандидатом донора водорода в трансферном гидрировании благодаря высокому массовому содержанию водорода, широкому производству в промышленности, а также низкой стоимости. Он прост в обращении, безопасен для транспортировки, с органическими растворителями смешивается в любых соотношениях. Таким образом, данный спирт может применяться в качестве донора водорода в трансферном гидрировании – дегидрировании в системе метилэтилкетон – декалин/бутанол-2 – нафталин.

В данном тезисе представлено изучение трансферного гидрирования – дегидрирования вышеупомянутой системы. Исследования проводились в автоклаве R201 объемом 300 мл, при давлении 11 атм, в интервале температур 200 – 280 °С, на Pd/C катализаторе, в молярном соотношении декалин/метилэтилкетон 0,1.

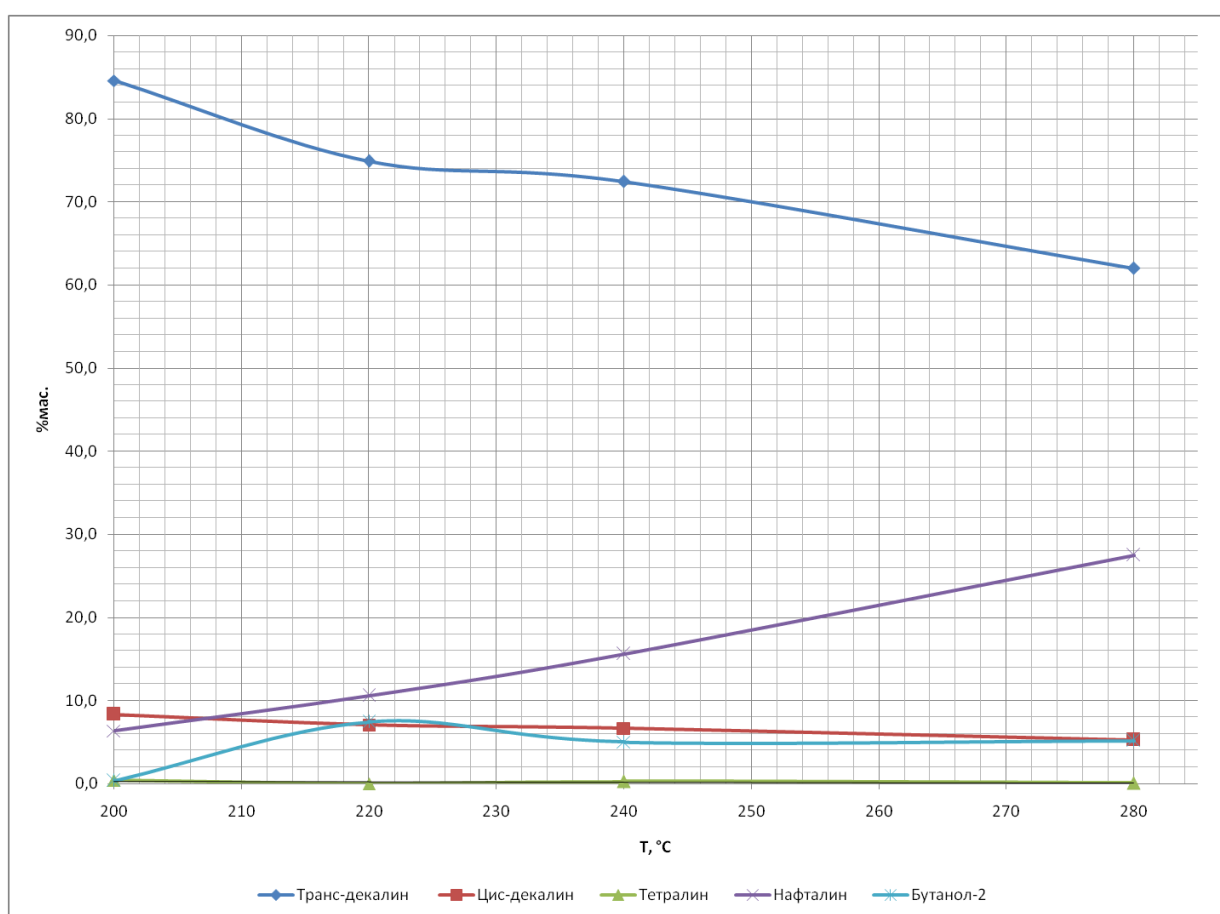


Рис. 1. Изменение составов компонентов от температуры

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ МОЩНОСТИ ВОДОРОДНОГО НАКОПИТЕЛЯ

Я.Ю. Малькова, А.А. Суворов, Н.Ю. Рубан

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: yamalkova96@gmail.com

Согласно прогнозам Международного энергетического агентства [1], в 2021 году ожидается рост мирового спроса на электроэнергию на 4,6%. Растущий спрос подлежит удовлетворению посредством проектирования, строительства и непосредственного ввода в эксплуатацию новых генерирующих мощностей. Содержание актуальной экологической повестки определяет осуществление выбора типа будущего объекта генерации в соответствии с видом первичных энергоресурсов в пользу объектов нетрадиционной генерации (например, солнечных и ветряных электростанций).

Однако непостоянство выработки электроэнергии объектами генерации на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в виду причин природного характера влечет за собой необходимость установки систем накопления энергии, в том числе водородных накопителей. Водород является одним из наиболее емких и экологически чистых энергоносителей, так как единственным побочным продуктом его реакции окисления является вода [2].

При планировании ввода объекта ВИЭ необходимо определить его оптимальную мощность и место подключения к энергосистеме в соответствии с оказываемым влиянием на режимные параметры сети. Так, для радиальной сети 15-узловой IEEE схемы [3] при ограничении диапазона допустимых мощностей внедряемого объекта дополнительной генерации суммарной мощностью нагрузки, а именно 1226,4 кВт, оптимальным местом установки ВИЭ является узел 3, при этом рекомендуемая установленная мощность объекта составляет 718,2 кВт.

Для определения оптимальной мощности совместно устанавливаемого водородного накопителя необходимо рассмотреть суточный график суммарной нагрузки исследуемой схемы и генерации объекта ВИЭ (рис. 1), оптимальные параметры которого представлены выше. Стоит отметить, что в рамках описанного расчетного сценария параметры ВИЭ определены в предположении, что устанавливаемым объектом является солнечная электростанция (СЭС), то есть объект генерирует только активную мощность.

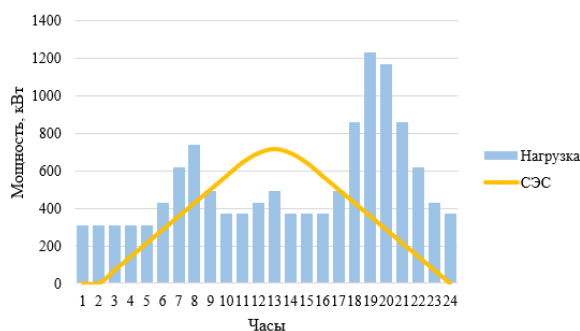


Рис. 1. Суточный график суммарной нагрузки и генерации ВИЭ

Далее выполним моделирование режима работы исследуемой схемы для каждого часа в программном комплексе MATLAB/Simulink для определения величины суммарных потерь мощности. Затем в соответствии с имеющимися данными о нагрузке, генерации ВИЭ и потерях для каждого момента времени рассчитаем требуемую мощность накопителя. Установлено, что максимальная величина «излишней» мощности, генерируемой ВИЭ, составляет 322,2 кВт. С учетом величины поправочного коэффициента запаса определим требуемую мощность накопителя в размере 350 кВт.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант МК-5320.2021.4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Global Energy Review 2021. Assessing the effects of economic recoveries on global energy demand and CO₂ emissions in 2021. – International Energy Agency Publications, 2021 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021>. – 10.10.21.
2. Жук А., Новиков Н., Новиков А., Фролов В. Водородные и алюмоводородные накопители в электроэнергетике // Энергетическая политика. – 2021. – № 5 (159). – С. 64–79.
3. Baran M., Wu F. Optimal sizing of capacitors placed on a radial-distribution system // IEEE Transactions on Power Delivery. – 1989. – Vol. 4, Iss. 1. – P. 735–743.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДОБАВКИ Zr_7Ni_{10} НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СПЛАВОВ $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$ И $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}+Zr_7Ni_{10}$ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А.А. Миронова¹, Н.А. Медведева¹, Н.Е. Скрыбина¹, Д. Фрушар²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, 614990

²Институт Л. Нееля, ИЦНИ, Франция, Гренобль, BP166, 38042

e-mail: milissochka@mail.ru

Металлогидридное хранение водорода является одним из наиболее перспективных методов. Среди возможных накопителей водорода особое место занимают интерметаллические соединения, обратимо образующие гидриды, например системы Ti-V-Cr [1]. Они обладают высокой обратимой водородной емкостью [2] и достаточно высокой активностью в реакции выделения водорода (РВВ). Настоящая работа направлена на исследование катодного поведения сплавов $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$ и $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}+Zr_7Ni_{10}$ в РВВ и влияния температуры на параметры электрохимического процесса.

Сплавы $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$ и $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}+Zr_7Ni_{10}$ (4 ат. %) были изготовлены методом высокочастотного нагрева в охлаждаемой изложнице в атмосфере аргона. Электрохимические испытания проводили при температурах 298–338 К с шагом 5 К в 1 М растворе КОН в условиях естественной аэрации. Исследования каталитической активности сплавов проводили методом регистрации катодных поляризационных кривых (КПК) при различных температурах. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.

Введение добавки приводит к изменению внешнего вида КПК: для $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$ два линейных участка, отвечающих уравнению Тафеля, при введении добавки остается один участок. Для сплава $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}+Zr_7Ni_{10}$ величина углового коэффициента b_k значительно ниже (во всем интервале исследованных температур), чем для сплава без добавки. Значение коэффициента a_k ($a_k=\eta$ при $i_k=1A/cm^2$) с повышением температуры снижается для обеих композиций. Введение Zr_7Ni_{10} приводит к меньшим значениям η , что является благоприятным фактором при использовании материала в РВВ.

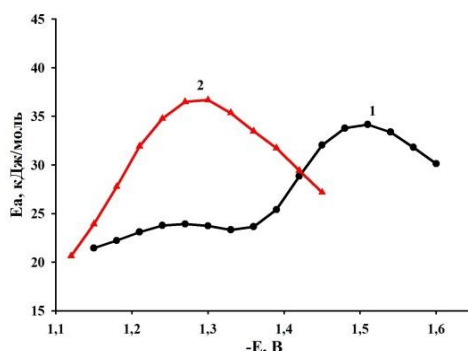


Рис. 1. Зависимость величины формальной энергии активации в РВВ:
(1) – $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$, (2) – $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}+Zr_7Ni_{10}$

Для количественного описания температурной зависимости скорости электрохимической реакции рассчитали фактическую энергию активации: реальную ($\eta=const$) и формальную ($E=const$). Значения реальной энергии активации: 60,4 и 62,3 кДж/моль для 1 и 2-го участка $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$ соответственно и 102,5 кДж/моль для сплава $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}+Zr_7Ni_{10}$. Величина энергии активации для обоих образцов соответствуют кинетическому контролю скорости выделения водорода [3]. Величина формальной энергии активации в исследуемом диапазоне потенциалов была рассчитана по наклонам прямых $lgi=f(1/T)$. Полученные значения (рис. 1) демонстрируют, что введение добавки приводит к росту энергетического барьера РВВ и смещению его в область более низкой поляризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuriwa T. et al. Effects of V content on hydrogen storage properties of V–Ti–Cr alloys with high desorption pressure // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35(17). – P. 9082–9087.
2. Akiba E. et al. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution // Intermetallics. – 1998. – V. 6. – P. 461–470.
3. Данилов Ф.И., Проценко В.С. Фактическая энергия активации электрохимических реакций при стадийном переносе заряда // Электрохимия. – 2010. – Т.46. – № 2. – С. 196–203.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРИДА МАГНИЯ С ВОДОЙ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

С.А. Можжухин¹, А.Р. Громов², А.А. Арбузов¹

¹Институт проблем химической физики РАН,

Россия, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1, 142432

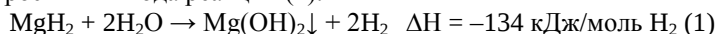
²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Россия, Москва, Ленинские горы, 1, 119991

E-mail: mozzhuhin@icp.ac.ru

Одним из привлекательных водород-генерирующих материалов является гидрид магния из-за невысокой стоимости, доступности и экологичности. Это делает возможным создание на его основе мобильных, компактных и высокоэффективных генераторов водорода [1].

Несмотря на высокую степень генерации водорода (1 г MgH_2 выделяет 1,7 л H_2 при н.у.), в ходе гидролиза гидрид магния покрывается плотной пленкой гидроксида, препятствующей диффузии воды, что приводит к значительному снижению скорости и выхода реакции (1).



Для предотвращения этого процесса предложен способ получения малоразмерного гидрида магния с добавкой графеноподобного материала (ГПМ) и никель-графенового катализатора (Ni/ГПМ) [2]. Такие композиты получали механохимической обработкой смеси порошков магния и ГПМ или Ni/ГПМ в планетарно-шаровой мельнице в водородной среде.

Гидролиз полученных композитов $\text{MgH}_2/\text{ГПМ}$ и $\text{MgH}_2/\text{Ni/ГПМ}$ проводили в волюмометрической установке с использованием дистиллированной воды и растворов лимонной кислоты. Зависимости степени превращения от времени приведены на рис. 1.

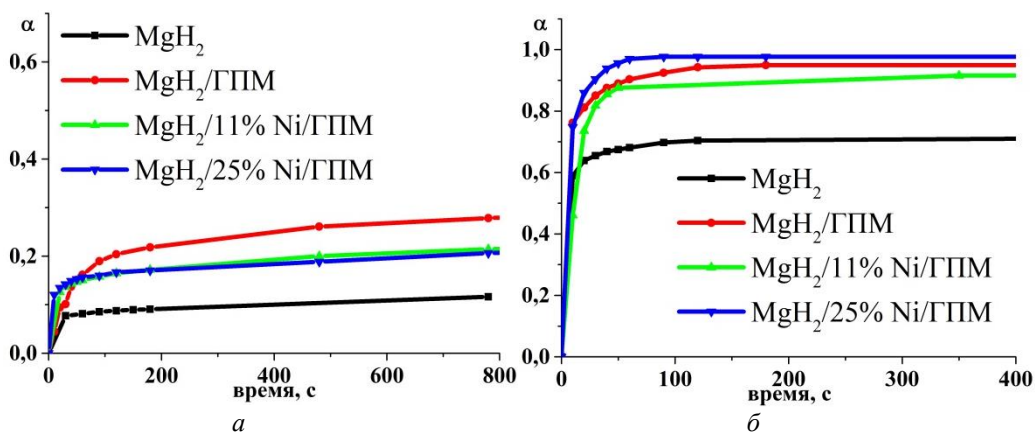


Рис. 1. Зависимости степени превращения от времени для реакции MgH_2 с водой (а) и с раствором лимонной кислоты (6 мас.%) (б)

Использование ГПМ и Ni/ГПМ способствует увеличению выхода реакции гидролиза по сравнению с гидролизом MgH_2 . Так, за 10 мин количество выделенного водорода увеличивается в 2–3 раза в случае использования ГПМ и Ni/ГПМ. В случае раствора лимонной кислоты концентрацией 0,3 М (что в 2 раза меньше необходимого по стехиометрии) происходит почти полное завершение процесса для композитов с ГПМ и Ni/ГПМ.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2735285 РФ. МПК C01B 3/08. Способ получения компримированного водорода и устройство для его осуществления / А.А. Арбузов, Ю.Я. Шимкус, С.А. Можжухин, В.Б. Сон, Б.П.Тарасов. Заявлено 18.12.2019; Оpubл. 29.10.2020, Бюл. № 31. – 11 с.
2. Пат. 2675882 РФ. МПК C01B 6/04. Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения / А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, А.А. Володин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов. Заявлено 21.12.2016; Оpubл. 25.12.2018, Бюл. № 36. – 7 с.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА В ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОМ СОСТОЯНИИ *(обзорный доклад)*

О.В. Нецкина, О.В. Комова
ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова» СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: netskina@catalysis.ru

Развитие технологий получения энергии с использованием возобновляемых источников стимулируется ужесточением контроля за утилизацией парниковых газов и повышением стоимости углеводородного топлива, т.к. увеличиваются капиталовложения на освоение новых месторождений. Однако из-за непостоянства природных факторов выработка энергии имеет периодичность, которую можно сгладить за счет буферных накопителей, например, электролизного типа – когда избыточная электроэнергия, производимая в периоды максимальной нагрузки, расходуется на разложение воды с получением водорода. Для компактного хранения и безопасной транспортировки предлагается аккумулировать водород в химически связанном состоянии. Особое внимание привлекают соединения стойкие к воздействию внешних факторов, но стоит сложная задача поиска эффективных способов их вовлечения в цикл аккумулирования энергии, где решающую роль играют каталитические технологии.

Большой интерес сосредоточен на технологиях запасаания электроэнергии в форме газообразных и жидких углеводородов (Power-to-Gas/Power-to-Liquid) с использованием CO_2 . В промышленности хорошо освоен процесс его метанирования, что не повлечет глобальной перестройки промышленного сектора на начальном этапе перехода от традиционной к водородной энергетике. Дальнейшее развитие этих технологий связано с разработкой катализаторов, обеспечивающих эффективное превращение CO_2 при малых временах контакта в температурном диапазоне до 300 °С.

Непредельные углеводороды также рассматриваются в качестве водородаккумулирующей среды. Главным критерием выбора соединений для цикла «гидрирования/дегидрирования» является водородная емкость, а основным инструментом управления скоростью выступают катализаторы. Полный цикл превращения органических источников водорода желательно осуществлять на одном катализаторе, но в присутствии палладия и платины наблюдается разрушение непредельных углеводородов с образованием низкоуглеродных продуктов, поэтому необходимо повысить селективность катализаторов.

Серьезную конкуренцию органическим источникам водорода составляет аммиак (17,6 мас% водорода). Широкомасштабное производство существенно его удешевляет и позволяет использовать известные технологии хранения и транспортировки. Тем не менее, ключевой проблемой применения NH_3 как водородаккумулирующей среды является организация эффективного процесса его разложения. Использование рутениевых катализаторов позволяет существенно снизить температуру разложения NH_3 , но их высокая стоимость смещает акцент исследований в сторону дешевых катализаторов, содержащих переходные металлы (Ni, Fe и др.). Проблема использования NH_3 для аккумулирования энергии не ограничивается поиском катализаторов его разложения, поскольку не менее актуальна разработка энергосберегающих способов его синтеза без использования ископаемого сырья.

Для компактного хранения водорода предлагаются гидриды – лидеры по содержанию водорода. При организации газогенерации путем термолиза рост подвижности водорода достигается повышением дисперсности гидридов, образованием дефектов кристаллической решетки, формированием центров адсорбции/десорбции и увеличением спилловера водорода при введении катализатора. В отличие от термических методов, гидролиз гидридов позволяет получать водород при температурах окружающей среды, т.к. он сопровождается выделением тепла. Наиболее низкий тепловой эффект характерен для гидролиза NaBH_4 , но его полная конверсия достигается в присутствии катализаторов. Таблетирование их с твердым гидридом упрощает процедуру запуска газогенерации, поскольку она начинается сразу после добавления воды из любого природного источника. Согласно данным ИК спектроскопии и хроматографического анализа образующийся газ содержит только незначительные примеси паров воды и без дополнительной очистки и увлажнения может подаваться в топливный элемент.

Следует обратить внимание, что все вышеперечисленные каталитические технологии аккумулирования энергии в виде химических соединений уже сейчас востребованы на формирующемся глобальном рынке водородного топлива. Лидером в этом направлении является Япония, но из-за отсутствия собственных первичных источников энергии реализация стратегии «водородного общества» полностью зависит от импортных поставок водорода. В настоящий момент главным экспортером водорода рассматривается Австралия. Тем не менее, логистическая близость Дальнего Востока, его огромный энергетический потенциал и большие запасы воды создают благоприятные условия для участия России в формировании нового сегмента энергетического рынка Японии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-08-00599).

КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПУТЕМ ГИДРОЛИЗА БОРГИДРИДА НАТРИЯ И АММИНБОРАНА

А.М. Озерова

ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова»

СО РАН, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: ozeroval@catanalysis.ru

Все возрастающий рынок мобильных устройств, беспилотных летательных аппаратов стимулирует развитие малоразмерных источников энергии, основанных на топливных элементах, которое невозможно без создания систем компактного хранения и генерации водорода. Среди водородсодержащих соединений [1] боргидрид натрия (NaBH_4) занимает особое место благодаря высокому содержанию H_2 (10,8 мас.%) и коммерческой доступности. Другим интересным гидридом для химического хранения водорода является амминборан (NH_3BH_3), который содержит 19,6 мас.% водорода и характеризуется высокой стабильностью как в твердом состоянии, так и в водном растворе. При этом в случае гидролиза гидридов (NaBH_4 и NH_3BH_3) выход водорода увеличивается благодаря вовлечению в процесс его генерации воды:



Низкий тепловой эффект реакций делает получение водорода безопасным. Использование катализаторов обеспечивает контролируемое выделение водорода в широком диапазоне температур ($-40 \dots +60$ °C). Каталитические системы на основе кобальта наиболее перспективны, поскольку сочетают в себе высокую активность с приемлемой ценой [1]. Кроме того, благодаря восстановительным свойствам гидридов формирование активной фазы катализатора можно осуществлять непосредственно в реакционной среде (активация *in situ*).

Данная работа посвящена изучению физико-химических и каталитических свойств кобальтовых катализаторов, формирующихся под действием NaBH_4 и NH_3BH_3 . С использованием методов измерения магнитной восприимчивости, ИК спектроскопии, РФА, ПЭМ, РФЭС, EXAFS установлено, что в растворах гидридов происходит восстановление соединений кобальта (соли, оксиды) с образованием сферических рентгеноаморфных ферромагнитных частиц со структурой типа «ядро-оболочка», которые и являются каталитически активными в исследуемых процессах (1), (2) (Рис. 1). Ядро состоит из кобальта, водорода и бора, а в состав оболочки дополнительно входит кислород. При этом использование NaBH_4 обеспечивает более высокую скорость восстановления и формирования высокодисперсного активного состояния катализатора (рис. 1). Был исследован процесс его трансформации в реакционной среде [2,3]. Впервые обнаружена корреляция между ферромагнитными свойствами катализатора, формирующегося из Co_3O_4 в растворе NaBH_4 , и его каталитической активностью [2]. Для повышения содержания H_2 в водородаккумулирующем топливе предложены твердофазные композиции NaBH_4 с кобальтовым катализатором, генерация H_2 из которых осуществляется при добавлении воды из любого природного источника [3].

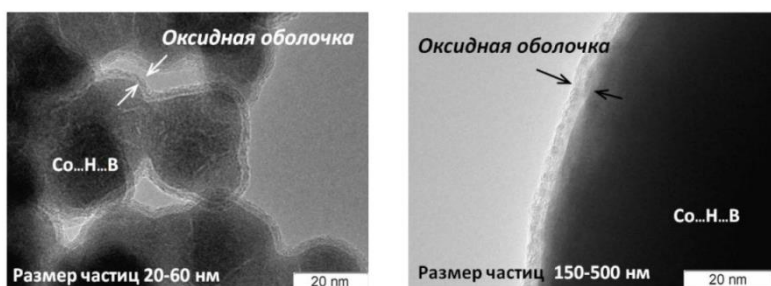


Рис. 1. Снимок ПЭМ высокого разрешения кобальтовых катализаторов, полученных из CoCl_2 в среде NaBH_4 (слева) и NH_3BH_3 (справа)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simagina V.I., Ozerova A.M., Komova O.V., Netskina O.V. Recent advances in applications of Co-B catalysts in NaBH_4 -based portable hydrogen generators // *Catalysts*. – 2021. – V.

11. – P. 1–31

2. Simagina V.I., Komova O.V., Ozerova A.M., Netskina O.V., Odegova G.V., Kellerman D.G., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V. Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – V. 394. – No 1-2. P. – 86–92.

3. Netskina O.V., Ozerova A.M., Komova O.V., Odegova, G. V., Simagina, V. I. Hydrogen storage systems based on solid-state $\text{NaBH}_4/\text{CoxB}$ composite: Influence of catalyst properties on hydrogen generation rate // *Catalysis Today*. 2015. – V. 245. – P. 86–92.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ AZ31 РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ

П.С. Потураев, Н.А. Медведева

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, 614068

E-mail: poturaevpetr@gmail.com

Объектами данного исследования послужили сплавы AZ31 различной степени деформации, в состав которых, помимо магния, входили алюминий и цинк. Содержание исследуемого материала определяется как: 96% – Mg, 3% – Al, 1% – Zn [1]. Исследуемые образцы были подвержены РКУП, где деформирование материала осуществлялось двумя проходами в установке РКУП по маршруту В_c при дополнительной термической нагрузке в интервале температур 423–573 К.

Одним из методов анализа результатов импедансной спектроскопии является метод эквивалентных схем, суть которого заключается в аппроксимации полученных частотных зависимостей мнимой и реальной составляющих импеданса известными компонентами импеданса модельной линейной эквивалентной электрической цепью (ЭЭС) [2, 3]. В рамках данного подхода процессы, протекающие на поверхности или в объеме образца, могут быть как качественно, так и количественно описаны соответствующими элементами ЭЭС. Метод ЭЭС заключается в моделировании импеданса исследуемого образца импедансом эквивалентной электрической цепи.

Для описания реакции выделения водорода на магниевых сплавах использовали несколько классических эквивалентных схем (рис.1). Результаты обработки представлены в таблице (таб.1).

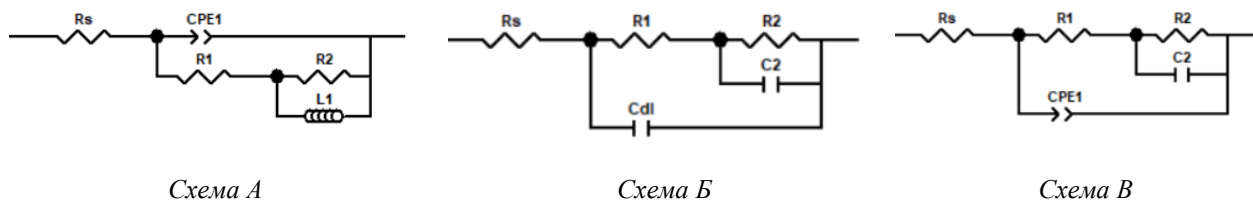


Рис. 1. Эквивалентные электрические схемы для анализа РВВ

Приведенные схемы являются тождественными и каждый из определяемых параметров может быть использован для расчета параметров другой схемы из вышеприведенных [2].

Таблица 1. Диагностические критерии РВВ рассчитанные по схеме А

Образец	$\left(\frac{d \lg R_1}{dE}\right)_{c_{H^+}}$	$\left(\frac{d \lg R_2}{dE}\right)_{c_{H^+}}$	$\left(\frac{d \lg L_2}{dE}\right)_{c_{H^+}}$
original sample	-2,3392	-3,2754	4,4982
AZ31 150C 2p	-4,3101	-3,2847	-0,7669
AZ31 200C 2p	-2,646	-3,1612	9,1995
AZ31 250C 2p	-2,6971	-3,7528	6,562
AZ31 300C 2p	-2,5613	-3,4769	5,6925

С учетом того факта, что зависимости изменения R_1 и R_2 от перенапряжения коррелируют между собой можно предположить, что РВВ протекает по механизму Фольмера-Гейровского, где лимитирующей будет являться стадия электрохимической десорбции, т.е. реакция Гейровского [2, 3]. Также установлено, что с ростом величины температурного фактора РКУП скорость РВВ снижается, что объясняется увеличением эффективной площади поверхности в ходе пластической деформации, а также изменением фазового состояния поверхности в случае избыточной температурной нагрузки при РКУП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрыбина Н.Е., Фрушар Д., Жирард Г. и др., Инновационные технологии. Перспективные материалы для водородной энергетики// Вестник Пермского университета 2009. Физика. Выпуск 1(27) С.89-96.
2. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шеин А.Б., Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учеб. пособие по спецкурсу. Пермь. Перм.гос. ун-т. 2009. 239 с.
3. Антропов Л.И., Теоретическая электрохимия, М.: Высшая школа, 1975, 568 с.

ГИДРИДЫ ИМС ФАЗ ЛАВЕСА С ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ДИССОЦИИИ

М.А. Прохоренков, С.В. Митрохин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова химический факультет,

Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 11, 119991

E-mail: mikl1995@yandex.ru

Развитие альтернативных источников энергии и, в частности, водородной энергетики предопределило повышенный интерес к веществам, способным эффективно аккумулировать и компримировать водород. Для этого наиболее актуальными являются ИМС. На сегодняшний день с появлением композитных баллонов высокого давления требуется и разработка ИМС с высоким входным и выходным давлением.

Целью данной работы было моделирование и исследование водородсорбционных свойств многокомпонентных металлических сплавов высокого давления на основе титана и циркония, пригодных для использования в металлогидридном компрессоре водорода и для хранения водорода.

В настоящей работе для расчёта свойств ранее не исследованных ИМС была применена разработанная в нашей лаборатории статистическая модель, использующая уже известные литературные данные термодинамических параметров реакций абсорбции-десорбции водорода интерметаллическими композициями различных структурных типов.

С использованием статистической модели прогноза были рассчитаны водородсорбционные свойства сплавов: $\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}(\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{V}_{0.05})_{2.02}$, $\text{Ti}_{0.79}\text{Zr}_{0.21}(\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1.92}$, $\text{ZrFe}_{1.94}$, $\text{Ti}(\text{V}_{0.33}\text{Fe}_{0.67})_{1.88}$. Сплавы были синтезированы и охарактеризованы методом РФА и EDX, и для них были построены изотермы абсорбции и десорбции водорода. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных для оценки корректности работы модели прогноза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-58-80008.

СРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ АБСОРБЦИИ ВОДОРОДА ОБРАЗЦАМИ СВОБОДНОЙ ЗАСЫПКИ МЕТАЛЛОГИДРИДА И КОМПАКТА НА ЕГО ОСНОВЕ

И.А. Романов, В.И. Борзенко, А.Н. Казаков
Объединенный Институт Высоких Температур РАН,
Россия, г. Москва, ул. Ижорская, 13с2, 125412
E-mail: romanoff_i_a@mail.ru

Скорость взаимодействия интерметаллических соединений (ИМС) с водородом является одним из параметров определяющих эффективность перспективных металлгидридных систем хранения, очистки и компримирования водорода. Несмотря на то, что скорость химической реакции ИМС с водородом достаточно велика, низкая теплопроводность мелкодисперсных металлгидридных засыпок вкупе с высоким тепловым эффектом реакции создают ряд проблем при масштабировании металлгидридных устройств. Таким образом, создание и исследование перспективных материалов на основе металлгидридов с улучшенной теплопередачей и кинетикой взаимодействия с водородом является важнейшей задачей.

Данная работа посвящена сравнению кинетики абсорбции водорода образцами ИМС состава $\text{LaNi}_{4.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}$ массой 50 г в форме свободной засыпки и металлгидридного компакта со спиральной матрицей из пено-никеля. Образцы изготавливались из одной предварительно активированной партии интерметаллида в сухом боксе с инертной атмосферой. Компакт изготавливался методом холодного прессования активированного мелкодисперсного порошка, тщательно распределенного по пенометаллической матрице. Экспериментальные исследования проводились на установке для измерения РСТ-изотерм по методу Сиверта UC-150 в области плато абсорбции водорода в интервале температур от 313 до 353 К. Для анализа кинетических кривых использовался метод начальных скоростей [1].

Обнаружено, что полная релаксация температуры и давления при абсорбции водорода в области плато происходит быстрее в образце металлгидридного компакта во всем интервале температур, что связано с лучшей теплопроводностью образца за счет теплопроводящей матрицы и повышенной плотности. При этом начальная скорость абсорбции водорода у металлгидридного компакта при температурах 313 и 333 К ниже по сравнению с образцом свободной засыпки, а при 353 К – выше за счет значительно большей зависимости скорости реакции от температуры (рис.1). Значения константы абсорбции и энергии активации, рассчитанные с использованием уравнения Аррениуса, заметно выше у металлгидридного компакта по сравнению с образцом свободной засыпки.

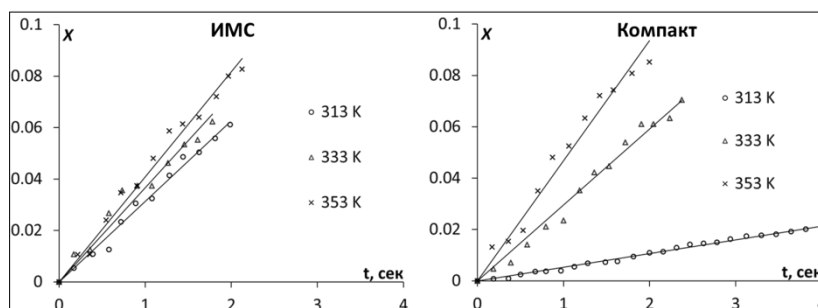


Рис. 1. Зависимость степени превращения от времени в процессе абсорбции водорода при различных температурах и одинаковом перепаде давления

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 17-19-01738).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nahm K.S., Kim W.Y., Hong S.P., Lee W.Y. The reaction kinetics of hydrogen storage in LaNi_5 // International Journal of Hydrogen Energy. – 1992. – № 17. – С. 333–338.

СИСТЕМЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Сергеев А.Ю.^{1,2}, Солодилов В.И.¹, Демичев В.И.², Турусов Р.А.¹, Михайловский К.В.²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д.4, 119991

E-mail: vital-yo@yandex.ru

²АО «Композит», Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская д.4., 141070

E-mail: info@kompozit-mv.ru

В настоящее время в рамках мероприятий по развитию водородной энергетики в Российской Федерации актуализировались вопросы увеличения производства, расширения сферы применения водорода в качестве экологически чистого энергоносителя, его хранения и транспортировки. Различают следующие основные способы хранения водорода: в сжатом виде, в сжиженном виде и с использованием твердых носителей. Среди прочих наиболее распространённым способом остается его хранение в сжатом (компримированном) виде в сосудах с рабочим давлением до 70 МПа.

В истории развития баллонов для хранения и транспортировки газов принята их классификация на основе применяемых материалов и конструкций. Классификация включает пять основных типов конструкций: цельнометаллические (тип I), металлокомпозитные (два подтипа) (тип II и тип III), полимер композитные (тип IV) и безлейнерные композитные баллоны (тип V).

Одно из главных требований, определяющих эти конструкции, связано с минимизацией веса и обязательного безосколочного характера разрушения. В настоящее время наиболее распространены металлокомпозитные баллоны с тонким сварным стальным лейнером и силовой оболочкой на основе углеродных волокон и эпоксидного связующего. Металлокомпозитные баллоны легче стальных в 4–6 раз, титановых в 1,5–2 раза, обладают взрывобезопасностью, безосколочным характером разрушения, высокой коррозионной стойкостью.

При использовании металлического лейнера внутри баллона, изготовленного намоткой, возникает проблема совместимости его деформаций с оболочкой из композиционного материала, возникающая вследствие различных механических характеристик. В этом случае для обеспечения требований по усталостной прочности необходимо выполнить два условия. Во-первых, это сделать правильный выбор давления автофреттирования, в результате чего лейнер получает необходимые пластические деформации и при нулевом давлении находится в сжатом состоянии, а при рабочем давлении напряжения растяжения в нем минимальны. Во-вторых, использовать для намотки армирующей оболочки баллона типа «кокон» высокомодульные углеродные волокна, которые обеспечивают жесткость и ограничивают деформации металлического лейнера. Кроме этого, металлические баллоны и лейнеры для хранения водорода необходимо изготавливать из специальных, стойких к водороду сплавов. Это обусловлено тем, что водород, взаимодействуя с имеющимся в стали углеродом, превращает его в углеводороды, что приводит к резкому ухудшению свойств стали.

Полимеркомпозитные баллоны, содержащие лейнер из термопластичного материала, являются альтернативным техническим решением. Лейнеры такого типа изготавливаются из модифицированного полиэтилена, кристаллизующегося полиэтилентерефталата и других полимером методом раздувания заготовки в прессформе или с использованием метода ротационного формования. Полимеркомпозитные емкости, содержащие лейнер из полиэтилена, имеют довольно высокие предельные деформации и стойкость к циклическим нагрузкам. Из-за низкой адгезии полиэтилена к большинству термореактивных связующих, весьма актуален вопрос взаимодействия несущей оболочки с полимерным лейнером.

Безлейнерные емкости, состоящие из композитного материала, и включающие тонкие полимерные или металлические слои, имеют наиболее высокий коэффициент массового совершенства [1]. Такие емкости могут найти свое применение в ракетно-космической отрасли, поскольку себестоимость их изготовления довольно высока.

В работе [2] нами исследованы вопросы разработки баллона с полимерным лейнером, армированного углепластиковой оболочкой для хранения компримированного метана. Обоснован выбор материалов полимерного лейнера и усиливающей композитной оболочки, решены задачи обеспечения герметичности заправочно-расходного узла, выбора схемы армирования оболочки, обеспечивающей необходимый запас прочности, взаимодействия полимерного лейнера с усиливающей оболочкой.

Герметичность по газам в том числе и по водороду намоточных армированных пластиков, прежде всего, связана с макро- и микронапряжениями в толстостенной оболочке. Макронапряжения являются следствием анизотропии термоупругих характеристик материала и двухсвязности формы цилиндрической оболочки. Макронапряжения способны приводить к появлению макродефектов в виде трещин и расслоений, а, следовательно, и к нарушению герметичности композитов. В [3,4] решены задачи напряженно-деформированного состояния при охлаждении анизотропного композитного кольца при наличии и в отсутствие оправки. Установлено, что вследствие анизотропии упругих и теплофизических свойств радиальные напряжения при охлаждении изделия оказываются растягивающими и достигают максимума примерно на срединной линии поперечного сечения оболочки, представляя опасность появления трещин и расслоений, они влияют на проницаемость композитной оболочки. Для некоторого снижения уровня температурных остаточных напряжений в [5] предложены различные технологические приемы. Исследование различных температурных полей привело к появлению класса задач, связанных с оптимизацией режимов охлаждения изделий с целью получения монолитного изделия в максимально кратчайшие сроки при полимеризации при повышенных температурах. В [6] решена задача температурных

напряжений в ортотропном цилиндре в вязкоупругой постановке с учетом фактического распределения температуры по сечению изделия в процессе его охлаждения.

Микронапряжения, возникающие в полимерной матрице обусловлены различием свойств волокна и полимерного связующего и наличием адгезионной связи между ними. В результате решения задачи охлаждения толстостенного намоточного композита установлено, что значение микронапряжений оказывается значительно выше значения макронапряжений [7,8]. Возникающие на микроуровне напряжения способствуют появлению микротрещин, концентрация которых в определенной области приводит к образованию макротрещин, которые в свою очередь и образуют пути для истечения газообразных продуктов. Для исследования процессов истечения газов сквозь пористую и дефектную (с наличием трещин) структуру толстостенных цилиндров предложен подход, в котором совокупность пор и дефектов представлен в виде регулярных дискообразных щелей [9]. Такой подход хорошо зарекомендовал себя при решении задачи фильтрации связующего при намотке толстостенного композита, и решения задачи течения газа при получении углеродных каркасов.

Сопротивляемость намоточного композита растрескиванию может быть обеспечена за счет использования термопластичных связующих либо за счет модифицирования термореактивных связующих термопластичными. Эффективность такой модификации отображена в работах [10-15]. Показано, что увеличение трещиностойкости матриц, модифицированных термопластами, связано с образующейся в процессе отверждения надмолекулярной структурой. Максимальный эффект наблюдается при больших концентрациях термопластичных модификаторов в эпоксидных матрицах. Предложена технология переработки высоковязких связующих намоткой. Исследован режим многократного нагрева при намотки армированных пластиков на прочность связи полимер-волокно.



Рис.1.Общий вид полимерно-композитного баллона тип (IV)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. TYPE V PRESSURE VESSELS LINER-LESS ALL COMPOSITE TANKS. Composite Technology Development, Inc. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ctd-materials.com/engineered-materials/kiboko/>
2. Демичев В.И., Сергеев А.Ю., Мотова Т.А., Демченко Л.А., Михайловский К.В. Полимер-композитные емкости с высоким массовым совершенством для хранения и транспортировки газов под давлением // Механика композитных материалов, принято в печать.
3. Сергеев А.Ю., Турусов Р.А., Баурова Н.И. Прочность соединения анизотропного композита с цилиндрической поверхностью элемента системы выпуска отработавших газов дорожных машин // Механика композитных материалов.- 2016, T52, №1, С. 1–14.
4. Сергеев А.Ю., Турусов Р.А., Баурова Н.И., Куперман А.М. Напряжения, возникающие в процессе отверждения композита, намотанного на цилиндрическую поверхность элемента выхлопной системы // Механика композитных материалов, 2015, T51, №3, С. 1–16.
5. Дубовицкий А.Я., Коротков В.Н., Турусов Р.А., Розенберг Б.А. Алгоритм оптимизации и оптимальные режимы охлаждения толстостенных изделий из композитных материалов // Механика композитных материалов , 1984. – №2. – С.334–340.
6. Турусов Р.А., Мемарианфард Х., Дискретная модель в анализе остаточных напряжений однонаправленных намоточных цилиндров из армированного пластика в процессе охлаждения // Вестник МГСУ, 2015, № 1.
7. Турусов Р.А., Мемарианфард Х. Исследование напряженно-деформированного состояния толстостенных намоточных цилиндров в процессе охлаждения на макро, мезо - и микроуровне // Mechanics of the Composite Materials, 2017, V.53, № 5, , p.1-10.
8. Turusov R.A., Rouabhi A. Capillary model of a wound thick-walled cylinder// Mechanics of Composite Materials, 2014, Vol. 50, No 1, p. 65-70.
9. Turusov, R.A., Bogachev, E.A., Sergeev, A.Y. et al. Simulation of the Gas Evolution Process and Filtration during Preparation of Ipresscon® Carbon Frames. Polym. Sci. Ser. D 12, 211–217 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1995421219020242>
10. Solodilov, V. I., Korokhin, R. A., Gorbatkina, Y. A., & Kuperman, A. M. (2015). Comparison of fracture energies of

- epoxypolysulfone matrices and unidirectional composites based on them. *Mechanics of Composite Materials*, 51(2), 177–190. <https://doi.org/10.1007/s11029-015-9488-5>
11. Solodilov, V. I., Gorbatkina, Y. A., Korokhin, R. A., & Kuperman, A. M. (2018). Properties of Filament-Wound Organoplastics Based on Epoxy Polysulfone Matrices and Armos and Rusar Aramid Fibers. *Polymer Science - Series D*, 11(3), 247–251. <https://doi.org/10.1134/S1995421218030176>
 12. Gorbatkina, Y. A., Ivanova-Mumzhieva, V. G., Solodilov, V. I. (2019). The Influence of Multiple Curing on the Strength of a Fiber–Matrix Interface. *Polymer Science, Series D*, 12(2), 133–136. doi:10.1134/s1995421219020047
 13. Solodilov, V. I., Shapagin, A. V., Korokhin, R. A., & Gorbatkina, Y. A. (2019). The effect of curing temperature on phase separation, morphology, fracture toughness and impact resistance of epoxy-polysulfone blends and fiber reinforced plastics based on them. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 683). Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/683/1/012086>
 14. Korokhin, R. A., Solodilov, V. I., Zvereva, U. G., Solomatin, D. V., Gorbatkina, Y. A., Shapagin, A. V., ... Bamborin, M. Y. (2020). Epoxy polymers modified with polyetherimide. Part II: physicomechanical properties of modified epoxy oligomers and carbon fiber reinforced plastics based on them. *Polymer Bulletin*, 77(4), 2039–2057. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02841-9>
 15. A.V. Shapagin, N.Y. Budylin, A.E. Chalykh et al. Phase equilibrium, morphology, and physico-mechanics in epoxy–thermoplastic mixtures with upper and lower critical solution temperatures // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, no. 1. – P. 35. DOI: [10.3390/polym13010035](https://doi.org/10.3390/polym13010035)

УПОРЯДОЧЕННЫЕ ФАЗЫ ЛАВЕСА (C15) КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

М.В. Таланов¹, В.М. Таланов²

¹Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального университета,
Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. пр. Стачки, 194, 344090.

²Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова
Россия, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, 346428.

E-mail: mvtalanov@gmail.com

Интерметаллические соединения AB_2 со структурой фаз Лавеса C15 представляют интерес в качестве перспективных материалов для поглощения, хранения и транспортировки водорода [1-5]. С целью поиска новых материалов нами проанализированы возможные типы низкосимметричных структур, получаемых из исходной структуры фаз Лавеса C15 за счет упорядочения атомов.

В работе приводятся результаты теоретико-группового анализа возможных упорядоченных фаз Лавеса (C15). Все низкосимметричные фазы расклассифицированы по неприводимым представлениям пространственной группы $Fd\bar{3}m$, удовлетворяющие критерию Лифшица [6-9]. Всего обнаружено 14 низкосимметричных фаз с двойным и тройным упорядочением в А-подрешетке структуры фаз Лавеса C15, 19 фаз с упорядочением в В-подрешетке и 16 фаз с одновременным упорядочением в двух подрешетках. Для каждой фазы установлены: критический параметр порядка, индуцирующий фазовый переход, пространственная группа низкосимметричной фазы, изменение объемов примитивных ячеек в результате фазовых превращений, базисные векторы примитивных ячеек упорядоченных фаз, структурные формулы низкосимметричных фаз. Полученные результаты позволяют построить структуры упорядоченных модификаций, представить наиболее вероятные фазовые диаграммы и исследовать симметрично-зависимые физические свойства гидрированных фаз.

Полученные результаты являются необходимой основой для последующего детального исследования поглощения водорода, изучения кристаллохимии фаз внедрения и анализа их устойчивости при низких температурах с помощью DFT-расчетов.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-72-00086).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu R., Zhang L., Xuellang S., Liu H., Zhang J. Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion, second ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2012. – 791 p.
2. Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage/ Edited by M. Hirscher. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 353 p.
3. Handbook of Battery Materials/ Edited by C. Daniel and J. O. Besenhard. – Weinheim: Wiley-VCH, 2012. – 989 p.
4. Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications// Nature – 2001. – V. 414 – P. 353–358.
5. Akiba E., Ibab H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution// Intermetallics – 1998. – V. 6 – P. 461–470.
6. Talanov M. V., Talanov V. M. Structural Diversity of Ordered Pyrochlores // Chemistry of Materials – 2021. – V.33 – P. 2706–2725.
7. Talanov M. V., Talanov V. M. Formation of breathing pyrochlore lattices: structural, thermodynamic and crystal chemical aspects // CrystEngComm. – 2020. – V. 22. – № 7. – P. 1176–1187.
8. Talanov M. V., Talanov V. M. Order parameters and phase diagrams of ferroelastics with pyrochlore structure // Ferroelectrics – 2019. – v. 543. – P. 1–11.
9. Talanov M. V., Shirokov V. B., Avakyan L. A., Talanov V. M., Borlakov K. S. Vanadium clusters formation in geometrically frustrated spinel oxide AlV_2O_4 // Acta Cryst. – 2018. – B74. – P. 337–353.

АНАЛИЗ ВАРИАНТОВ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДОРОДА

Б.П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН,
Россия, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1, 142432

E-mail: tarasov@icp.ac.ru

При переходе на водородную энергетику основным трендом производства водорода является электролиз воды, получения электроэнергии – окисление водорода в топливных элементах, а ключевой нерешенной проблемой является безопасное хранение и транспортировка водорода.

Известно, что водород можно хранить и транспортировать в газообразном, жидком, адсорбированном и химически связанном состояниях. Эти способы отличаются условиями хранения, состоянием и содержанием водорода в единице объема. В настоящее время как перспективные рассматриваются следующие способы хранения и транспортировки водорода: в газообразном состоянии в цистернах и магистральных трубопроводах при невысоких давлениях (до 100 атм) и в композитных баллонах под высоким давлением (700 атм и выше); в адсорбированном состоянии при температуре жидкого азота (криoadсорбция); в виде обратимо гидрирующихся соединений (металлических и органических), аммиака (и его производных) и углеводородов и спиртов.

Хранение водорода для создания стратегических запасов возможно аналогично природному газу в подземных хранилищах – в пластах-коллекторах геологических структур, горных выработках, в емкостях в отложениях каменных солей. Такие хранилища необходимы для возможности оперативного покрытия пиковых расходов – с целью компенсации неравномерности потребления (сезонной, недельной и суточной).

Транспортировка водорода в сжатом состоянии (возможно в виде смеси с природным газом) с использованием магистральных трубопроводов – наиболее простой и рентабельный способ. Однако для широкого использования этого метода требуются детальное исследование возможного водородного охрупчивания конструкционных материалов, разработка новых водород-нейтральных материалов и большие капиталовложения в строительство специальных трубопроводов.

Хранение и транспортировка водорода в адсорбированном состоянии возможны с использованием стандартных криогенных сосудов и танкеров при температуре $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$, используемых для хранения и транспортировки сжиженного природного газа (СПГ). Однако для этого необходимо разработать дешевые и эффективные сорбенты водорода и устранить главный недостаток – накопление адсорбированных примесных газов, снижающих количество перевозимого водорода.

Транспортировка и хранение водорода в жидком состоянии хорошо освоены в ракетно-космической отрасли. Однако для широкого использования в энергетике необходимо снизить энергозатраты на сжижение водорода, стоимость криогенных резервуаров и танкеров, устранить потери водорода при хранении, заправке и потреблении.

Одним из вариантов решения проблемы безопасного хранения и транспортировки водорода является использование химических соединений с водородом. Наиболее простой для быстрой реализации вариант – транспортировка природного газа по существующим газопроводам и получение водорода в местах потребления паровой конверсией с утилизацией CO_2 или термолизом углеводородов с использованием образующейся сажи как товарного продукта.

Для хранения и транспортировки химически связанного водорода наиболее интересны аммиак (и его производные) и обратимо гидрирующиеся углеводороды. Аммиак содержит 17 мас.% водорода и переходит в жидкое состояние при давлении 8–10 бар, а инфраструктура производства и транспортировки аммиака хорошо освоена. Однако для производства и разложения аммиака нужны большие энергозатраты, а возможность попадания примеси аммиака в водород осложняет использование низкотемпературных топливных элементов. Обратимо гидрирующиеся органические соединения (толуол, дибензилтолуол, N-этилкарбазол, декалин, дифенилэфир и т.п.) обладают значительными преимуществами для хранения и транспортировки водорода: они способны содержать до 7,5 мас.% водорода, процессы гидрирования и дегидрирования легко осуществлять, прогидрированные соединения легко перевозить в стандартных цистернах и танкерах. Главные недостатки метода – необходимость возврата углеводородов после дегидрирования и их токсичность.

Наиболее компактным и безопасным способом является хранение химически связанного водорода в виде металлгидридов. Он основан на обратимой реакции водорода с металлами, сплавами, интерметаллическими соединениями и их композитами. Металлогидридные аккумуляторы и компрессоры водорода удобны для стационарных применений, в том числе для водородных систем аккумулирования электроэнергии для повышения эффективности использования ВИЭ и для выравнивания суточного графика нагрузки в электросетях.

Я. Филинчук

Люванский католический Университет
place L. Pasteur 1, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

E-mail: yaroslav.filinchuk@uclouvain.be

Водород традиционно хранится в гидридах металлов, которые в настоящее время считаются слишком тяжелыми для мобильных приложений. В последние годы разрабатываются особенно комплексные (ионные твердые вещества) и химические (молекулярные соединения) гидриды на основе легких элементов, таких как N и B, как и пористые твердые вещества для физической адсорбции молекулярного водорода. Эти соединения открыли путь к новым приложениям, которые показаны «в свете рентгеновских лучей», поскольку структурные исследования часто являются ключом к пониманию их функциональности.

Во-первых, рассмотрим недавние попытки создать молекулярную систему, способную обратимо накапливать водород. Алюминий – дешевый, легкий и широко распространенный металл, используемый для хранения водорода в форме алана AlH_3 и аланатов AlH_4^- . Нами разработаны системы на основе Al с комплексными и координированными химическими гидридами, такими как аммиаборан NH_3BH_3 (AB), амидоборан NH_2BH_3^- и боргидриды BH_4^- [1]. Мы показали [2, 3], что способность сильной кислоты Льюиса Al^{3+} координировать как исходные гидрогенизированные частицы, так и продукты их дегидрирования делает ее хорошим темплатом для химических превращений гидридов. В частности, AB, координированный с Al^{3+} в $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NH}_3\text{BH}_3$, эндотермически дегидрируется до единственного продукта, идентифицированного как $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NHBH}$, с потенциалом для прямого регидрирования AB.

Во-вторых, пористые материалы могут быть также созданы из гидридов [4, 5]. Мы исследовали сорбцию газа в пористом $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$, используя порошковую дифракцию нейтронов для точной локализации гостей и порошковую синхротронную дифракцию рентгеновских лучей для сбора данных вдоль изобар адсорбции. Последний метод позволяет изучать структурные изменения при изменении давления и температуры, давая представление о взаимодействиях гость-хозяин и гость-гость, а также извлекать соответствующие термодинамические параметры. Были рассмотрены межмолекулярные взаимодействия, размерные эффекты и роль гидридного водорода в физической сорбции. В этой системе, содержащей небольшие поры, влияние размера гостя на максимальную емкость и расположение гостевых молекул является значительным. Хотя обычно каждая пора может быть занята одним или двумя более крупными гостями, количество водорода может достигать до 5 молекул на пору, что дает общую емкость 2,33 молекулы H_2 на атом Mg. Мы пытаемся расширить семейство гидридных пористых твердых веществ, объединив имидазолаты (лиганды, которые, как известно, создают стабильные каркасы) и сложные гидриды (которые должны отвечать за необычную функциональность). Подход планируется реализовать подобно недавним результатам в получении таких гибридных веществ [6].

В-третьих, сложные гидриды известны как хорошие твердотельные электролиты, которые в конечном итоге могут позволить создавать безопасные полностью твердотельные батареи [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dovgaliuk I., Safin D.A., Tumanov N.A., Morelle F., Moulai A., Černý R., Lodziana Z., Devillers M., Filinchuk Y. Solid aluminum borohydrides as perspective hydrogen stores *ChemSusChem* 2017. V. 10. No. 23. P. 4725–4734.
2. Dovgaliuk I., Filinchuk Y. Aluminium complexes of B- and N-based hydrides: synthesis, structures and hydrogen storage properties *Int. J. Hydr. Energy* 2016. V. 41. No. 34. P. 15489–15504.
3. Dovgaliuk I., Møller K.T., Robeyns K., Louppe V., Jensen T.R., Filinchuk Y. Complexation of ammonia boranes with Al^{3+} *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. No. 8. P. 4753–4760.
4. Filinchuk Y., Richter B., Jensen T.R., Dmitriev V., Chernyshov D., Hagemann H. Porous and dense $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ frameworks: synthesis, stability and reversible absorption of guest species *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. No 47. P. 11162–11166.
5. Dovgaliuk I., Senkovska I., Li X., Dyadkin V., Filinchuk Y., Chernyshov D. Kinetic barriers and microscopic mechanisms of noble gas adsorption by nanoporous $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ obtained by means of sub-second X-ray diffraction *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. No 10. P. 5250–5256.
6. Skripov A.V., Dimitrievska M., Babanova O.A., Skoryunov R.V., Soloninin A.V., Morelle F., Filinchuk Y., Faraone A., Wu H., Zhou W., Udovic T.J. Low-temperature rotational tunneling of tetrahydroborate anions in lithium benzimidazolate-borohydride $\text{Li}_2(\text{bIm})\text{BH}_4$ *J. Phys. Chem. C* 2019. V. 123. No. 34. P. 20789–20799.
7. Le Ruyet R., Fleutot B., Berthelot R., Benabed Y., Hautier G., Filinchuk Y., Janot R. $\text{Mg}_3(\text{BH}_4)_4(\text{NH}_2)_2$ as inorganic solid electrolyte with high Mg^{2+} ionic conductivity *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. V. 3. No. 7. P. 6093–6097.

МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ОБРАТИМОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

П.В. Фурсиков, А.А. Володин, А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, В.Н. Фокин, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов
Институт проблем химической физики РАН,
Россия, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1, 142432
E-mail: fpv@icp.ac.ru

Компактное и безопасное металлгидридное аккумулирование водорода является наиболее перспективным по сравнению с другими способами обратимого хранения водорода для использования в системах малого и среднего масштабов [1–2].

В докладе обсуждаются результаты проводимых в мире работ по созданию новых функциональных водород-аккумулирующих материалов на основе композитов металлов, сплавов, интерметаллидов и их гидридов.

Особое внимание уделено работам Лаборатории водородного аккумулирования энергии ИПХФ РАН, проводимым, в том числе, и при активном сотрудничестве с коллегами из исследовательских организаций стран БРИКС и ЕС [1–3]. Отдельно рассматриваются наноструктурированные композиты на основе магния, где данные подходы призваны преодолеть недостатки системы магний–водород [3], препятствующие ее использованию на практике для обратимого хранения водорода. Представлены также квантовохимические расчеты взаимодействия в системах металл–водород и результаты работ по использованию аммиака в качестве гидрирующего агента интерметаллидов и сплавов.

Комплекс полученных в ходе работ данных позволяет выявить особенности взаимодействия водорода с изучаемыми материалами, а также создавать на их основе устройства с улучшенными водород-сорбционными характеристиками. Ряд найденных научно-технических решений защищен патентами [4–9].

В докладе приведены результаты работ, выполненных по теме Государственного задания № АААА-А19-119061890019-5 и при частичной финансовой поддержке РФФИ (Грант № 19-03-01069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Yu.Ya., Kashin A.M., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M.V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – P. 13647–13657.
2. Tarasov B.P., Bocharnikov M.S., Yanenko Y.B., Fursikov P.V., Minko K.B., Lototsky M.V. Metal hydride hydrogen compressors for energy storage systems: layout features and results of long-term tests // *J. Phys: Energy*. – 2020. – V. 2. – No. 024005.
3. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozhzhuhin S.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Lototsky M.V., Yartys V.A. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – P. 29212–29223.
4. Пат. 167781 РФ. МПК8 C01B 3/00. Металлогидридный аккумулятор водорода многократного действия с улучшенным теплообменом / Б.П. Тарасов, К.Л. Каган, П.В. Фурсиков, В.Н. Фокин, А.А. Арбузов, А.А. Володин. Заявлено 27.11.2015; Оpubл. 10.01.2017, Бюл. №1. – 9 с.
5. Пат. 2660232 РФ. МПК8 B01J 23/755; C01B 6/04; B82B 3/00; B01J 37/04; B01J 37/18. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения / А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, А.А. Володин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов. Заявлено 15.06.2016; Оpubл. 10.07.2018, Бюл. №19 – 8 с.
6. Пат. 2675882 РФ. МПК8 C01B 6/04; C01B 32/194; B82B 3/00; B82Y 40/00. Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения / А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, А.А. Володин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов. Заявлено 21.12.2016; Оpubл. 25.12.2018, Бюл. №36 – 7 с.
7. Пат. 2729567 РФ. МПК8 F25B 17/12; C01B 3/10; F17C 11/00; B82Y 30/00. Способ повышения эффективности металлгидридных теплообменников / Б.П. Тарасов, П.В. Фурсиков, В.Н. Фокин, А.А. Арбузов, А.А. Володин, С.А. Можжухин, Ю.Я. Шимкус. Заявлено 18.12.2019; Оpubл. 07.08.2020, Бюл. №22 – 11 с.
8. Пат. 2748480 РФ. МПК8 H01M 4/38. Способ улучшения водородсорбционных характеристик порошковой засыпки металлгидридного аккумулятора водорода / П.В. Фурсиков, С.А. Можжухин, А.М. Слепцова, В.Н. Фокин, Э.Э. Фокина, А.А. Арбузов, А.А. Володин, Б.П. Тарасов. Заявлено 24.09.2020; Оpubл. 26.05.2021, Бюл. №15 – 13 с.
9. Пат. 2748974 РФ. МПК8 B01J 23/755; B01J 21/18; B82B 1/00; B82B 3/00; C01B 32/15; B01J 37/02; B01J 37/16. Никельсодержащий углерод-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения / А.А. Арбузов, А.А. Володин, С.А. Можжухин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов. Заявлено 28.07.2020; Оpubл. 02.06.2021, Бюл. №16 – 7 с.

АММИАК КАК НОСИТЕЛЬ «ЧИСТОГО» ВОДОРОДА

Д.А. Шляпин¹, В.А. Борисов¹, П.В. Снытников²

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, 644040

²Институт катализа СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: dash@ihcp.ru

Почти 200 миллионов тонн аммиака производится ежегодно во всем мире, что делает его вторым химическим веществом в мире по популярности синтеза. В то же время, аммиак является потенциальным энергоносителем. Достоинством аммиака как идеального носителя водорода является его доступность, удобство хранения и транспортировки, в отличие от водорода [1]. В концепции «хранения» энергии и ее транспортировки потребителям в виде химических соединений аммиак имеет ряд преимуществ: высокую объемную плотность энергии; возможность хранения под небольшим давлением при температуре окружающей среды; возможность длительного хранения энергии без потерь; возможность производства безуглеродного «зеленого» NH_3 .

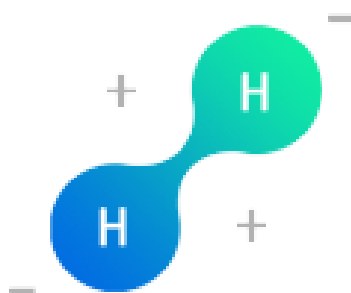
Известно, что работа возобновляемых источников энергии (ВИЭ) характеризуется периодическим изменением мощности, в зависимости от силы ветра, времени суток и др. факторов. Эти колебания мощности необходимо сглаживать. Одним из вариантов является перевод избыточной энергии, получаемой на пике мощности, в «химическое» состояние. В рамках концепции хранения водорода этот вариант можно реализовать через систему «генератор ВИЭ-электролизер-катализатор-топливный элемент», через связывание полученного на электролизере (за счет энергии из возобновляемых источников) водорода в аммиак, из которого далее, при необходимости, можно снова получить водород для использования в качестве энергоресурса. Важным элементом этого решения является наличие универсального катализатора, который позволил бы использовать каталитический реактор, в рамках вышеуказанной системы, в зависимости от заданных условий, в режиме синтеза, либо разложения аммиака. Такими универсальными катализаторами являются материалы на основе рутения. В докладе будут рассмотрены нанесенные рутениевые катализаторы, описанные в литературе, а также каталитические системы на основе углеродного материала Сибунита, разработанные в Институте катализа СО РАН, в течение последних 20 лет [2, 3]. Так же будет уделено внимание рутениевым катализаторам на основе оксидных носителей, в том числе и зауглероженных [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390009-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. García-Bordejé E., Armenise S., Roldán L. Toward Practical Application Of H_2 Generation From Ammonia Decomposition Guided by Rational Catalyst Design // *Catalysis Reviews*. – 2014. – V.56. – P. 220–237.
2. Larichev Yu.V., Shlyapin D.A., Tsyrl'nikov P.G., Bukhtiyarov V.I. Comparative study of rubidium and cesium as promoters in carbon-supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis // *Catalysis Letters*. – 2008. – V.120. – P. 204–209
3. Borisov V.A. , Iost K.N. , Temerev V.L. , Leont'eva N.N. , Muromtsev I.V. , Arbuzov A.B. , Trenikhin M.V. , Savel'eva G.G. , Smirnova N.S. , Shlyapin D.A. The Influence of the Specific Surface Area of the Carbon Support on the Activity of Ruthenium Catalysts for the Ammonia-Decomposition Reaction // *Kinetics and Catalysis*. – 2018. – V.59. – P. 136–142.
4. Borisov V.A., Iost K.N., Temerev V.L., Simunin M.M. , Leont'eva N.N. , Mikhlin Y.L. , Volochaev M.N. , Shlyapin D.A. Ammonia decomposition Ru catalysts supported on alumina nanofibers for hydrogen generation // *Materials Letters*. – 2022. – V.306. –P. 130842

СЕКЦИЯ 3



Использование водорода

ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.В. Беленов^{1,2}, В.Е. Гутерман¹, А.А. Алексеенко^{1,2}

¹Южный федеральный университет, химический факультет

Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, 344015

²ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»

Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Жмайлова, 4г, 344090

E-mail: sbelenov@sfedu.ru

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) это устройства, позволяющие с высокой эффективностью преобразовывать химическую энергию топлива напрямую в электрическую энергию, что делает данные устройства важным компонентом водородной энергетики. Для широкого внедрения НТЭ требуется значительно снизить их стоимость и увеличить ресурс работы. Решение этих задач невозможно без создания нового поколения высокоэффективных платиносодержащих катализаторов для НТЭ, которые во многом определяют мощностные характеристики и ресурс работы данных устройств. Наночастицы платины, закрепленные на поверхности дисперсных углеродных носителей, являются наилучшими электрокатализаторами для реакций электроокисления водорода и электровосстановления кислорода (РВК). Известно, что легирование платины некоторыми d-металлами может повысить активность катализаторов в РВК, однако избирательное растворение легирующего компонента приводит к отравлению мембраны и ухудшению характеристик топливного элемента [1]. Попытка использовать биметаллические наночастицы с архитектурой М-ядро-Pt-оболочка в качестве активного компонента катализатора очень привлекательна, если можно (i) сохранить положительное влияние ядра-металла на активность платиновой оболочки и (ii) сделать оболочку без дефектов и стабильной во время работы катализатора [2]. Неоднородная по составу структура (архитектура) двухкомпонентных Pt-M наночастиц, может оказывать существенное влияние не только на активность, но и на ресурс работы катализаторов [3].

Разработана и запатентована [4] методика синтеза отечественных Pt/C электрокатализаторов, которые не уступают или превосходят по своим функциональным характеристикам аналогичные по составу коммерческие электрокатализаторы. Проведены успешные испытания полученных электрокатализаторов в водородо-воздушном топливном элементе.

Осуществлен синтез ряда катализаторов PtCu/C с различным составом и архитектурой наночастиц (от однородных твердых растворов до наночастиц с ядром-оболочкой и «градиентной» структурой) методами совместного и последовательного восстановления, разработанными ранее в нашей лаборатории [5-6]. Последующая обработка полученных катализаторов PtCu/C с различной архитектурой наночастиц проводилась с целью удаления легирующей составляющей из «дефектных» наночастиц с несовершенной платиновой оболочкой. Оптимизация условий кислотной обработки позволяет получать нанесенные наноструктурированные нелегированные катализаторы PtCu_(x-y)/C с более высокой стабильностью и активностью в электрохимических реакциях восстановления кислорода. Показано, что удельная активность PtCu/C и de-alloyed PtCu/C материалов при потенциале 0,9 В в ряде случаев значительно выше (300 – 600 А/г(Pt)), по сравнению с коммерческим Pt/C материалом (около 180 А/г(Pt)). Выбраны наиболее перспективные de-alloyed PtCu/C катализаторы для дальнейшего изучения активности и стабильности в МЭБ на следующем этапе исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославцев А.Б. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – С. 191–220.
2. Guterman V.E. Pt-M/C (M = Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – P. 1609–1626.
3. Guterman V.E. Activity and Stability of Pt/C and Pt-Cu/C Electrocatalysts // Electrocatalysis. – 2018. – V. 9 – P. 550–562.
4. Пат. 2 695 999 РФ. МПК B01J 37/03. Способ получения катализаторов с наноразмерными частицами платины и ее сплавов с металлами / А.А. Алексеенко. Заявлено 13.12.2018; Опубл. 30.07.2019, Бюл. № 22–20 с.
5. Menshchikov V.S. Effective platinum-copper catalysts for methanol oxidation and oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cell // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – 742.
6. Alekseenko A.A. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – P. 3676–3687.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАТИНЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ СЛОЕ КАТОДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Е.В. Герасимова², А.В. Левченко², Ю.А. Добровольский²

Центр НТИ Института проблем химической физики РАН, Россия, г. Черноголовка,

пр-т Академика Семенова, 1, 142432

E-mail: lyramail@mail.ru

Одними из самых интересных альтернативных источников энергии являются низкотемпературные топливные элементы (ТЭ). Перспективным направлением развития ТЭ представляется изучение методов управления структурой поверхности каталитического слоя, варьирование условий и оптимизация методов создания электродов для достижения более высокой эффективности работы катализатора в ТЭ при значительно меньших количествах загрузки каталитического металла в системе.

Для создания активных слоев топливного элемента использовались 3 метода: дозирующее лезвие, шелкография и ультразвуковое напыление. Для изготовления каталитических слоев различными методами использовался катализатор HISPEC 4000 40% Pt/C (Johnson Matthey) и суспензия Nafion DE-1021 (DuPont). Моделирование катода ТЭ проведено с помощью программного продукта COMSOL Multiphysics (COMSOL LLC).

В ходе работы установлено, что максимальные значения удельных электрохимических характеристик ТЭ при эффективном использовании платины со всеми типами изготовленных электродов соответствуют загрузке платины на катоде 0,15–0,25 мг/см². Наблюдаемая в работе тенденция увеличения удельных характеристик ТЭ с уменьшением загрузки вызывает потребность создавать тонкие каталитические слои при работе в режиме максимального КПД (0,7–0,8В).

В результате моделирования работы катода водородно-воздушного ТЭ подтвержден эффект увеличения удельных характеристик ТЭ при уменьшении загрузки каталитического слоя. Падение удельной мощности при загрузках платины менее 0,1 мг/см² объяснено эффектом затопления сверхтонкого каталитического слоя вблизи мембраны, вызывающим увеличение транспортного сопротивления кислорода.

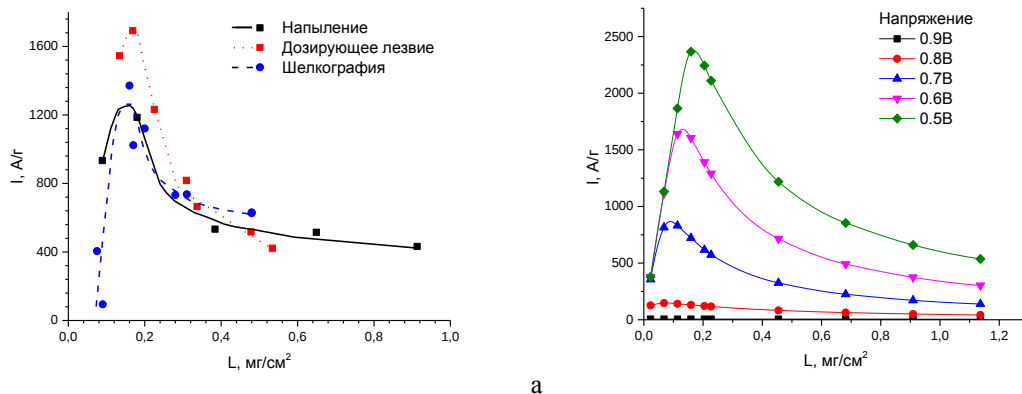


Рис. 1. а) Зависимость удельного тока ТЭ при 0,6В от содержания платины на катоде, эксперимент; б) Зависимость удельного тока ТЭ при 0,6В от содержания платины на катоде, расчет. $R_{O_2}^0 = 5 \cdot 10^6$ с/м

Благодарности. Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

ПРИМЕНЕНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА НА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОМ ТРАНСПОРТЕ

С.Н. Журавлев, Д.В. Котяев

Научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт подвижного состава
(АО «ВНИКТИ»)

Россия, Московская обл., г. Коломна, Октябрьской революции, 410, 140402

E-mail: Zhuravlev-SN@vnikti.com

Рассматривается возможность применения альтернативного топлива (природный газ, водород) в качестве моторного топлива для локомотивов. Приведен мировой опыт по созданию подвижного состава, использующего водород в качестве топлива. Проанализированы преимущества и недостатки агрегатного состояния водорода в случае его использования в качестве топлива, представлены варианты размещения водородного топлива на борту локомотивов, а также структурная схема тягового электропривода и цепей питания вспомогательных нагрузок для магистрального и маневрового локомотивов, работающих на водороде. Описан вариант комплексного пункта экипировки техническим водородом локомотивов, стационарных объектов и автомобильного транспорта. Рассмотрен мировой опыт по созданию комплексных пунктов экипировки водородом и средств транспортировки водорода.



Рис. 1. Комплексный пункт хранения и выдачи водорода на узловой станции

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА ГИБРИДНОЙ СИЛОВОЙ УСТАНОВКИ НА БАЗЕ РОТОРНО-ПОРШНЕВОГО ДВИГАТЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ТОПЛИВА

С.Д. Замбалов

Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 10/4, 634055
E-mail: zambalovsd@gmail.com

Для борьбы с глобальным изменением климата 197 стран приняли участие в создании Парижского климатического соглашения в 2016 году. Данное соглашение задает смену парадигмы государственного развития и начало тренда на декарбонизацию экономики с минимальным количеством выбросов парниковых газов. Водородная энергетика обладает высоким потенциалом в реализации данного соглашения. Для развития водородных технологий необходима проработка комплексных технологических вопросов, связанных с его хранением, транспортировкой и распределением. Поэтому в ближайшем времени перспективным направлением выглядит использование водородсодержащего топлива в энергетике и транспорте на базе существующей газовой инфраструктуры [1].

В отделе структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН были проведены теоретические исследования по использованию водородсодержащего топлива в гибридных силовых установках на базе роторно-поршневого двигателя (РПД). Гибридная силовая установка состоит из теплового двигателя, генератора и аккумуляторных батарей. В данной схеме тепловой двигатель работая в оптимальном режиме производит механическую энергию, которая с помощью генератора преобразуется в электрическую и используется для зарядки батарей. Использование РПД для силовой установки позволяет обеспечить высокую удельную мощность, малый вес и размеры, а также малый уровень вибраций и шумов. Гибридные силовые установки обладают широкой областью применения: от наземных электростанций в изолированных труднодоступных регионах [2] до источников электроэнергии для электромобилей [3, 4], беспилотных летательных аппаратов [5] и пассажирских самолетов [6].

В качестве топлива для гибридной силовой установки было выбрано несколько модельных составов, представляющих различные технологии газификации углеводородного сырья. Были рассмотрены метановодородное топливо (паровой риформинг природного газа) и синтез-газ (газификация угля и биомассы) стехиометрического и бедного составов. Моделирование процессов горения топливно-воздушной смеси производилось с использованием кинетического механизма GRI-Mech 3.0. Было проведено трехмерное численное моделирование рабочего процесса РПД с использованием технологии многократного прямого впрыска топлива [3]. В процессе моделирования были установлены индикаторные показатели и мощностные характеристики РПД, проведена оценка количества выбросов оксида азота и углерода. Использование системы многократного впрыска приводит к значительному расслоению заряда таким образом, что вокруг электрода свечи зажигания формируется область с обогащенной смесью. Процесс воспламенения в таком случае интенсифицируется, что положительно сказывается на мощностных параметрах двигателя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вклад газовой отрасли в формирование энергетической модели на основе водорода / О.Е. Аксютин [et al.] // Вести газовой науки. Научно-технический сборник. – Vol. Охрана окружающей среды, энергосбережение и охрана труда в нефтегазовом комплексе. – P. 12–20.
2. Гольдинер А.Я. Газопоршневые электроагрегаты / А.Я. Гольдинер, М.И. Цыркин, В.В. Бондаренко. – Галяя Принт, 2006.
3. Zambalov S.D. Effect of multiple fuel injection strategies on mixture formation and combustion in a hydrogen-fueled rotary range extender for battery electric vehicles / S.D. Zambalov, I.A. Yakovlev, A.S. Maznoy // Energy Conversion and Management. – 2020. – Vol. 220. – P. 113097.
4. Zambalov S.D. Numerical simulation of hydrogen combustion process in rotary engine with laser ignition system / S.D. Zambalov, I.A. Yakovlev, V.A. Skripnyak // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42. – № 27. – P. 17251–17259.
5. Boretti A. Modeling unmanned aerial vehicle jet ignition wankel engines with CAE/CFD / A. Boretti // Advances in aircraft and spacecraft science. – 2015. – Vol. 2. – № 4. – P. 445–467.
6. Гордин М.В. Концепции авиационных двигателей для перспективных пассажирских самолетов / М.В. Гордин, В.А. Палкин // Авиационные двигатели. – 2019. – Vol. 3. – № 4. – P. 7–16.

РАЗРАБОТКА БИОМИМЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАННЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Д.М. Кадиров, К.В. Холин, И.Р. Низамеев, М.К. Кадиров
Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015 Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68
E-mail: daniskadirov@gmail.com

Координационные соединения переходных металлов могут являться функциональными моделями природных ферментов, которые очень эффективны в определенных реакциях окисления водорода (РОВ) и восстановления кислорода. Тот факт что гидрогеназы обеспечивают активацию молекулы водорода и образование комплекса фермент-гидрид с чрезвычайно высокой скоростью и катализируют РОВ так же эффективно, как это делают наночастицы платины, вдохновляет ученых на дизайн новых синтетических биомиметических анодных катализаторов без участия благородных металлов [1-3].

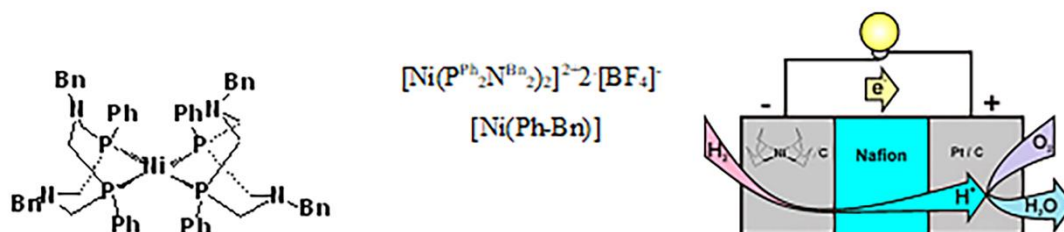


Рис. 1. Структурная и химическая формулы, краткое обозначение, представление H_2/O_2 [Ni(Ph-Bn)]/Nf/Pt ПОМТЭ

Как видно из таблицы 1, диагностические характеристики топливных элементов, основанных на биомиметическом катализаторе [Ni(Ph-Ph)]/C существенно уступают соответствующим характеристикам на катализаторе [Ni(Ph-Bn)]/C. Например, максимальная плотность мощности [Ni(Ph-Ph)]Nf/Pt ТЭ около 10 раз меньше соответствующей характеристики [Ni(Ph-Bn)]/Nf/Pt ТЭ. То же соотношение для ТЭ, полностью состоящих из неблагородных металлов, [Ni(Ph-Ph)]/Nf/[Ni(Ph-Ph)] и [Ni(Ph-Bn)]/Nf/[Ni(Ph-Bn)], соответственно, составляет более чем 5 раз. Электрохимические данные в жидком состоянии для [Ni(Ph-Ph)] и [Ni(Ph-Bn)] не дают повода для такого драматического отношения диагностических характеристик, а вот топографические картины этих комплексов на атомарно-гладкой поверхности пиролизического графита отличаются кардинально, представляя в первом случае молекулярные провода и частицы размерами в сотни нм – во втором. Это следствие того, что окислительно-восстановительные процессы в топливных элементах происходят в узлах соприкосновения катализатора с углеродным субстратом, атмосферой и полиэлектролитом.

Таблица 1. Напряжение холостого хода (НХХ), максимальный удельный ток и максимальная удельная мощность, генерируемые ПОМТЭ с различными катализаторами на различных электродах ^[a]

Анод	Катод	НХХ [мВ]	Максим. плотность тока [мА·см ⁻²]	Максим. плотность мощности [мВт·см ⁻²]
[Ni(Ph-Ph)]/C	Pt/C	790	1,4	0,146
[Ni(Ph-Bn)]/C	Pt/C	826	6	1,51
[Ni(Ph-Ph)]/C	[Ni(Ph-Ph)]/C	490	1,8	0,034
[Ni(Ph-Bn)]/C	[Ni(Ph-Bn)]/C	450	1,8	0,165

^[a] Условия эксплуатации: $T = 80^\circ C$, расход насыщенного водой газообразного $H_2 = 20$ мл/мин, расход насыщенного водой газообразного $O_2 = 20$ мл/мин, влажность 100%, активная площадь МЭБ = 1 см².

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Cammack, *Nature*, **1999**, 397, 214-215.
2. M.W.W. Adams, E.I. Stiefel, *Science*, **1998**, 282, 1842-1843.
3. S.P.J. Albracht, *Biochem. Biophys. Acta*, **1994**, 1188, 167-204.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

А.В. Кузьмин, О.В. Елькин, Д.А. Козулин
Вятский государственный университет,
Россия, г. Киров, ул. Московская, 36, 610000
E-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

В настоящее время актуальной задачей на пути снижения выбросов диоксида углерода (декарбонизации) является переход к «зеленой» энергетике, включающей концепции водородной и распределенной энергетики. В Энергетической стратегии РФ на период до 2035 г. водородная энергетика обозначена в качестве одного из важнейших и перспективных направлений развития. Основные направления Концепции развития водородной энергетики России (2021 г.) предусматривают расширение производства и потребления водорода, а также вхождение страны в число мировых лидеров по его производству и экспорту. Крупнейшие российские компании планируют или уже реализуют инвестиционные проекты в области водородной энергетики. Тем не менее, далеко не все технологии этой области приводят к эффективной декарбонизации, а некоторые (например, технология получения водорода паровым риформингом метана) наоборот отличаются высоким углеродным следом.

Твердооксидные и твердополимерные электрохимические устройства имеют серьезные перспективы при решении проблем создания новых экономичных и экологически чистых технологий производства энергии, получения чистого водорода и т. д. Использование таких устройств делает возможным переход от традиционной системы энергоснабжения к концепции распределенной энергетики, когда электрогенераторы располагаются непосредственно на местах потребления. Полученный путем электрохимических преобразований чистый водород может стать универсальным энергоносителем, позволяющим наиболее эффективным способом построить глобальную и локальные системы энергоснабжения, объединить в единый комплекс производство, транспортировку, аккумулирование и использование энергии различными потребителями. В последние годы в качестве серьезной альтернативы традиционным электрохимическим устройствам с кислород-ионными и твердополимерными электролитами рассматриваются устройства (топливные элементы, электролизеры и т.д.) с протонпроводящими оксидными мембранами. В современных публикациях протонно-керамические устройства выделяют в отдельный класс, отмечая их важнейшие преимущества: пониженная рабочая температура, возможность применения различных видов топлива без стадии предварительного риформинга, что обеспечивает высокую эффективность, длительный срок службы и экономическую привлекательность.

Возможность организации конкурентоспособного отечественного производства эффективных и надежных электрохимических устройств напрямую зависит от наличия функциональных материалов с требуемыми свойствами и технологий их изготовления. В настоящем докладе представлены разработки специалистов Института химии и экологии ВятГУ в области создания новых материалов и технологий для твердооксидных и протонно-керамических устройств: твердооксидных электролитов с протонной и/или кислород-ионной проводимостью, оксидных и композитных материалов со смешанной электронно-ионной проводимостью для электродов и ион-селективных мембран, стеклообразных функциональных материалов для герметизации и электрической коммутации единичных элементов в батарее, а также в области синтеза, модификации и переработки фторсодержащих полимеров, применяемых в твердополимерных топливных элементах. Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30051) и ООО «НИЦ «ТОПАЗ».

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ПРИНЦИПЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО СЖИГАНИЯ ВОДОРОД-СОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВ

А.С. Мазной

Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 10/4, 634055

E-mail: maznoy_a@mail.ru

Прогнозы аналитиков показывают, что объёмы электроэнергии, производимой на солнечных и ветряных электростанциях, будут неуклонно возрастать. Это позволит в ближайшей перспективе обеспечить плавное снижение генерации электроэнергии за счёт сжигания опасных для экологии и климата ископаемых топлив, в первую очередь угля. При этом зелёный водород, производимый электролизом воды в те периоды времени, когда генерация возобновляемой электроэнергии превышает её потребление, более целесообразно рассматривать не как топливо, а как химическое вещество, молекулу, использование которой обеспечит декарбонизацию экономики. Например, водород более эффективно применять для восстановления железной руды, нежели чем для производства тепловой энергии посредством его сжигания. В этой связи природный газ ещё многие десятилетия имеет шансы оставаться резервным топливом для регионов, в которых возможны перебои с генерацией возобновляемой электроэнергии. И если говорить о технологиях горения, то в первую очередь целесообразно разрабатывать те из них, которые позволяют при небольшой добавке водорода к природному газу обеспечить как снижение выбросов, так и повышение эффективности генерации тепловой энергии. Также актуальным направлением является разработка универсальных горелочных устройств, которые без изменения конфигурации аппаратуры позволяют эффективно сжигать широкую гамму газовых топлив: водород, природный газ, биогаз, продукты газификации, шахтный газ, в т.ч. с добавками водорода.

В Томском научном центре СО РАН ведутся разработки широкой номенклатуры горелок, которые функционируют на принципе фильтрационного горения газов. Здесь горение газовоздушных смесей происходит в объёме пустот, образованных засыпками гранул, либо в объёме пор спечённых методом СВС газопроницаемых материалов. Данная технология обеспечивает множество преимуществ, среди которых широкая топливная взаимозаменяемость, высокая энергонапряжённость процесса горения при низкой материалоемкости устройств, сниженная эмиссия вредных веществ. Технология фильтрационного горения позволяет создавать следующие устройства: инфракрасные горелки для задач бесконтактного нагрева поверхностей и веществ, водогрейные и паровые котлы, обжиговые печи для спекания тугоплавких материалов, устройства для пиролиза отходов. Для успешного вывода на рынок новых устройств необходимо разрабатывать передовые высокотемпературные материалы и покрытия, создавать новые алгоритмы управления процессами горения, проводить детальное CFD моделирование зон горения в 3D. В докладе планируется осветить успехи в развитии данных направлении на основе недавних работ ТНЦ СО РАН [1–5], а также предложить к обсуждению профессиональным сообществом ключевые направления развития технологий фильтрационного горения в разрезе возможного партнёрства в рамках консорциума водородных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maznoy A., Kirdyashkin A., Kitler V., Pichugin N., Salamatov V., Tcoi K. Self-propagating high-temperature synthesis of macroporous B₂+L₁₂ Ni-Al intermetallics used in cylindrical radiant burners // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 792. – P. 561–573. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.023.
2. Maznoy A., Kirdyashkin A., Pichugin N., Zambalov S., Petrov D. Development of a new infrared heater based on an annular cylindrical radiant burner for direct heating applications // *Energy*. – 2020. – Vol. 204. – P. 117965. DOI: 10.1016/j.energy.2020.117965.
3. Maznoy A., Pichugin N., Yakovlev I., Fursenko R., Petrov D., Shy S.S. Fuel Interchangeability for Lean Premixed Combustion in Cylindrical Radiant Burner Operated in the Internal Combustion Mode // *Applied Thermal Engineering*. – 2021. – Vol. 186. – P. 115997. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115997.
4. Yakovlev I., Maznoy A., Zambalov S. Pore-scale study of complex flame stabilization phenomena in thin-layered radial porous burner // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 231. – P. 111468. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111468.
5. Kirdyashkin A.I., Gabbasov R.M., Kitler V.D., Maznoy A.S. Ceramic Sintering Furnace based on Combustion of Premixed Natural Gas in Porous Inert Media // *Fuel*. – In press.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА: КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Р.Р. Назмутдинов, Д.В. Глухов, Т.Т. Зинкичева, Ш.А. Шермухамедов, М.Д. Бронштейн
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015 Российская Федерация
E-mail: nazmutdi@mail.ru

Реакции электрохимического выделения и окисления водорода в водных средах являются одними из ключевых процессов в водородной энергетике. В настоящее время их физический механизм надёжно установлен в рамках современной квантово-механической теории [1, 2]. Для каталитически малоактивных электродов важную роль играет туннельный транспорт протона, закономерности которого позволяют понять и интерпретировать наиболее интересные экспериментальные факты: появление тафелевского участка в широком диапазоне перенапряжений, изотопный эффект и т.д. [3,4]. Напротив, для электродов с более высокой каталитической активностью важное значение имеют другие факторы: энергия диссоциативной адсорбции молекулы водорода ($H_2 = 2H_{ads}$), положение центра d -зоны металла относительно уровня Ферми и «хемосорбционная функция» $\Delta(\epsilon)$ – параметр, пропорциональный перекрытию орбитали адсорбата (H_{ads}) с волновыми функциями металла или, другими словами, эффективная ширина размытия энергетического уровня H_{ads} . Данные факторы существенно влияют на величину энергии активации (ΔE_a) элементарных актов переноса заряда в процессах гетерогенного выделения и окисления водорода. Для вычисления ΔE_a недавно предложена квантово-механическая теория с использованием модели Андерсона-Ньюнса в приближении узкой зоны [2]. Оценки ключевых параметров теории могут быть сделаны на основе молекулярного моделирования, опирающегося на современные достижения квантовой и вычислительной химии: методы функционала плотности (DFT), молекулярной динамики и Монте-Карло, гибридные подходы и др. Значительный прогресс в DFT за последние годы позволяет моделировать разнообразные и сложные электрохимические системы, представляющие интерес для водородных реакций [5-7]. Таким образом, открывается принципиальная возможность прогнозировать каталитическую активность различных электродных материалов.

В докладе приводятся примеры, иллюстрирующие применение теоретических подходов.

Особое внимание уделяется результатам модельных расчетов нано-структурированных систем: биметаллические наночастицы [8, 9], атомарная шероховатость граней монокристаллов (ступени), нанопроволоки. Обсуждается возможный молекулярный дизайн новых, каталитически активных систем.

Работа частично поддержана РФФИ (проект № 20-03-00772).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsov A.M. Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology. Mechanisms of Elementary Processes and Introduction to the Theory. – Gordon and Breach Science Publishers, Berkshire, 1995.
2. Schmickler W., Santos E. Interfacial Electrochemistry. 2nd edition. – Springer Verlag, Berlin, 2010.
3. Nazmutdinov R.R., Bronshtein M.B., Wilhelm F., Kuznetsov A.M. Challenge of the discharge of a hydronium ion at a mercury electrode: beyond the Tafel plots. //J. Electroanal. Chem. – 2007. – V.607. – P. 175–183.
4. Wilhelm F., Schmickler W., Nazmutdinov R.R., Spohr E. Modeling proton transfer to charged silver electrodes. //Electrochim. Acta. – 2011. – V. 56. – P. 10632–10644.
5. Greeley J., Jaramillo T.F., Bonde J., Chorkendorff I., Nørskov K.J. //Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. Nature. – 2006. – V. 5. – P. 909–913.
6. Tang M.T., Liu X., Ji Y., Nørskov J.K., Chan K. Modeling hydrogen evolution reaction kinetics through explicit water-metal interfaces. //J. Phys. Chem. C. – 2020. – V. 124. – P. 28083–28092.
7. Quaino P., Juarez F., Santos E., Schmickler W. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses. //Beilstein J. Nanotechnology. – 2014. – V. 5. – P. 846–854.
8. Bonnefont A., Salmazo D., Juarez M.F., Oshchepkov A.G., Cherstiouk O.V., Shermukhamedov S.A., Nazmutdinov R.R., Schmickler W., Savinova E.R. On the feasibility of bifunctional hydrogen oxidation on Ni and NiCu surfaces. //Electrochimica Acta. – 2019. – V. 305. – P. 452–458.
9. Quaino P., Beletti G., Shermukhamedov S.A., Glukhov D.V., Santos E., Schmickler W., Nazmutdinov R. Understanding the structure and reactivity of NiCu nanoparticles: an atomistic model. // Chem. Phys. Phys. Chem. – 2017. – V. 19. – P. 26812–26820.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В НОВЫХ МЕМБРАННЫХ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВАХ МЕМБРАННОГО ТИПА

И.Л. Растунова, А.Ю. Чеботов, И.А. Вораксо, Д.Д. Новрузова
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Россия, г. Москва, Миуская пл., 9, 125047
E-mail: rastunov@muctr.ru

Одним из наиболее перспективных способов разделения изотопов водорода является изотопный обмен между водородом и водой. Изотопный обмен в этой системе происходит в две стадии, первая из которых – изотопный обмен между водородом и парами воды – происходит в присутствии катализатора, а вторая представляет собой фазовый изотопный обмен воды. Традиционно процесс проводится в противоточных колоннах, заполненных слоями или равномерной смесью гидрофобного платинированного катализатора и гидрофильной насадки. Невысокая пропускная способность таких контактных устройств, обусловленная гидрофобностью катализатора, ограничивает применение метода относительно маломасштабными задачами. В РХТУ им. Д.И. Менделеева разрабатывается альтернативное контактное устройство мембранного типа, в котором катализатор, находящийся в парогазовом пространстве, отделен от потока воды мембраной типа Nafion, на поверхности которой происходит фазовый изотопный обмен воды [1, 2]. В докладе представлены результаты сравнения массообменных характеристик контактных устройств различной конфигурации: КУМТ – с плоской мембраной, КУМТ-ТМ – с пучком трубчатых мембран и КУМТ-Х – с одиночной трубчатой мембраной, навитой в виде спирали. В работе использовался гидрофобный платинированный катализатор РХТУ-3СМ [3] и отечественные мембраны: плоская МФ-4СК толщиной 250 мкм и трубчатая ТФ-4СК толщиной 150 мкм. Отношение объема катализатора к поверхности мембраны составляло в КУМТ 0,24 см³/см², в КУМТ-ТМ – 0,095 см³/см² и в КУМТ-Х – 0,071 см³/см². В табл. 1 представлены зависимости коэффициента массопередачи (K_{oy}) от потока водорода при давлении 0,01 МПа и температуре 333 К.

Таблица 1. Зависимость коэффициента массопередачи от потока водорода

G_{H_2} , дм ³ /ч (н.у.)	КУМТ		КУМТ-Х		КУМТ-ТМ	
	$w_{п-г}$, м/с	$K_{oy} \cdot 10^3$, м ³ /(м ² ·с)	$w_{п-г}$, м/с	$K_{oy} \cdot 10^3$, м ³ /(м ² ·с)	$w_{п-г}$, м/с	$K_{oy} \cdot 10^3$, м ³ /(м ² ·с)
20	0,06	2,66	0,38	1,51	0,77	2,31
40	0,12	3,08	0,76	1,99	1,54	2,88
80	0,24	4,27	1,51	3,30	3,07	3,62
100	0,30	4,74	1,89	4,70	3,84	5,17

Из представленных данных видно, что с увеличением потока водорода наблюдается рост коэффициента массопередачи, причем для всех исследованных образцов значения K_{oy} близки между собой. При этом вследствие конструкционных особенностей в КУМТ-Х и КУМТ-ТМ скорости потока пароводородной смеси ($w_{п-г}$) были существенно выше, чем в КУМТ, что позволяет сделать вывод о более высокой эффективности контактных устройств с трубчатыми мембранами. В заключение следует отметить, что на базе таких контактных устройств могут быть созданы компактные многоступенчатые противоточные модули для разделения изотопов водорода, в том числе, с целью получения тяжелой воды, которые, в отличие от традиционных противоточных колонн, не требуют размещения в помещениях большой высоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2375107 РФ. МПК8 В01D 59/28. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой/ М.Б. Розенкевич, И.Л. Растунова. Заявлено 06.05.2008; Оpubл. 10.12.2009, Бюл. No 34. – С. 5.
2. Пат. 186241 РФ. МПК8 В01D 59/28. Контактное устройство для изотопного обмена газа с водой/ И.Л. Растунова, М.Б. Розенкевич, А.Ю. Чеботов. Заявлено 01.06.2018; Оpubл. 14.01.2018, Бюл. No 2. – С. 7.
3. Пат. 2307708 РФ. МПК8 В01J 23/42. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой/ А.Ю. Сахаровский, Д.Ю. Никитин, Э.П. Магомедбеков и др. Заявлено 31.01.2006; Оpubл. 10.10.2007, Бюл. No 28. – С. 8.

А.А. Филимонова, А.В. Леонтьев, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова
Казанский Государственный Энергетический Университет,
Россия, г. Казань, ул. Красносельская, 51
E-mail: aachichirova@mail.ru

В сентябре 2021 на выставке в Москве был представлен революционный для России продукт в сегменте пассажирского экологического транспорта – водородный электробус татарстанского предприятия ПАО «КАМАЗ». Предполагается, что в ближайшем будущем водородный общественный транспорт может стать достойной альтернативой дизельным автобусам. В 2022 году разработчики запланировали испытания опытного образца водородного электробуса КАМАЗ-6290 в реальных условиях эксплуатации на улицах Москвы. Сразу же становится очевидным вопрос заправки водородных транспортных средств, так как на данный момент автономная водородная заправочная станция в России только одна и расположена в городе Черноголовка в Подмоскowie, поэтому испытания водородного электробуса в другом месте невозможны. В связи с высокой актуальностью темы создания водородных заправочных станций (ВЗС) проведен обзор имеющихся технологий получения очистки водорода до степени 99,999%, хранения, компрессии и автоматизации работы комплекса оборудования. Водородная заправочная станция состоит из нескольких блоков. Стационарная ВЗС или автономный блок-контейнер подразумевает наличие генератора водорода и вспомогательных агрегатов, таких как блок водоподготовки, блок электропитания, система охлаждения и др. (рис. 1) [1-5].

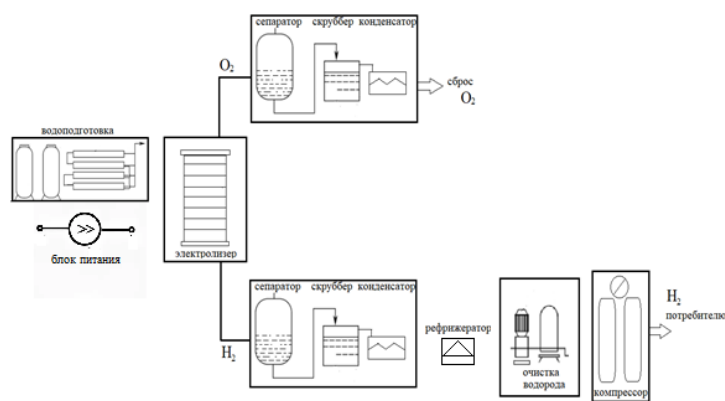


Рис. 1. Принципиальная схема водородной автозаправочной станции

Проведен расчет необходимого количества ВЗС на трассе М-12 Москва—Казань. Так, с учетом потребления одним водоробусом 8 кг водорода на 100 км пути, расстояния между городами 250 км и минимальной производительностью ВЗС 20–40 кг водорода в сутки для заправки 5 единиц транспорта, необходимое начальное количество составит 2 заправочных станции для свободного движения экологичного водородного транспорта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Campíñez-Romero S., Colmenar-Santos A., Pérez-Molina C., Mur-Pérez F. A hydrogen refuelling stations infrastructure deployment for cities supported on fuel cell taxi roll-out // Energy. – 2018. – No 148. – P. 1018–1031.
2. Филимонова А.А., Чичиров А.А., Чичирова Н.Д., Разакова Р.И. Электрохимические технологии для автомобилей на водородном топливе // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2021. – Т. 23. – No 2. – С. 104–115.
3. Fischer D., Kaufmann F., Selinger-Lutz O., Voglstätter C. Power-to-gas in a smart city context - Influence of network restrictions and possible solutions using on-site storage and model predictive controls // Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. – No 43. – P. 9483–9494.
4. Пат. 2455394 РФ Электролизная система заправки водородом, работающая при высоком давлении, и способ ее эксплуатации / Глухих И.Н., Челяев В.Ф., Щербаков А.Н. Заявлено 16.03.2011; Опубл. 10.07.2012, Бюл. № 19.
5. Maus S., Napke J., Ranong C.N., Wüchner E., Friedlmeier G., Wenger D. Filling procedure for vehicles with compressed hydrogen tanks // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – No 33. – P. 4612–4621.

СЕКЦИЯ 4



Взаимодействие водорода с конструкционными материалами и безопасность водородных технологий

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ, МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ Ti-H

Ю.А. Абзаев

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: Abzaev@tsuab.ru

В работе представлены результаты прогнозирования структурного состояния соединения Ti-H с разным содержанием атомов водорода в коде ATAT, USPEX [1,2]. В работе [3] показано, что к стабильным конфигурациям BT1-0 относятся решетки с атомами H (до 3-х атомов включительно), внедренными в междоузлия. Стабильность BT1-0 при 0 K оценивалась на основе энергии смещения в рамках ab initio расчетов. В кристаллографических базах [4] обнаружены решетки Ti-H с различным содержанием атомов H, распределенных в основном также по междоузлиям. В базе AFLOW [4] обнаружен сплав TiH с атомами в вершинах решетки, рис. 1а. В работе [5] проведен термодинамический анализ системы Ti-H в рамках CALHAD приближения совместно с ab initio расчетами. Атомы водорода в основном распределены в тетраэдрических междоузлиях. Представляет определенный интерес анализ стабильности двойного сплава Ti-H с атомами H, распределённых по узлам решеток. В работе проведены расчеты энергии решеток кластерным методом соединений Ti-H с разным содержанием атомов H в коде ATAT, с интерфейсом Quantum Espresso [1]. Стабильность решеток оценивалась методом выпуклых оболочек, результаты расчетов приведены на рис.1б. Также список стабильных решеток приведен в таблице 1, для которых указаны параметры решеток, объем и энергия, вычисленная в коде CASTEP [6]. Для стабильных составов (табл.1) прогнозировались структуры Ti-H в коде USPEX [2]. На рис.1 в, г приведены 3D структуры с наименьшей энергией, атомы H распределены в узлах решеток. Все расчеты проведены при 0 K.

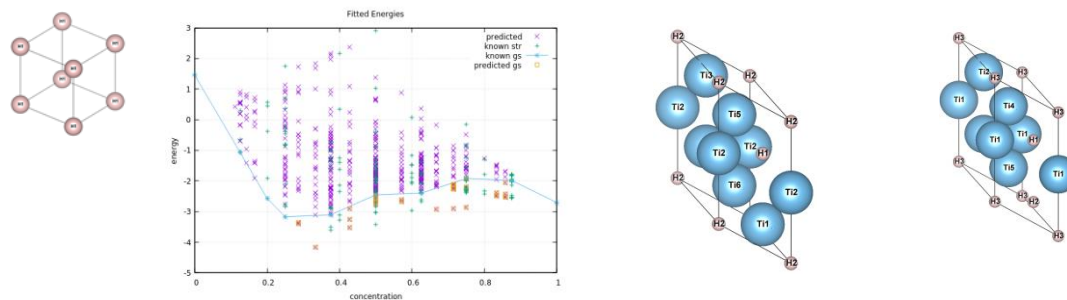


Рис. 1. 3D структуры соединения Ti-H: а) эталонная решетка H [3]; б) энергия соединения Ti-H разной концентрации H; в) соединение Ti6H2; г) соединение Ti5H2

Таблица 1. Структурные параметры и энергия решеток в соединении Ti-H

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	alpha	beta	gamma	V, Å ³	E, eV
H	2,940	2,940	2,940	109,47	109,47	109,47	19,56	-13,10
Ti	2,940	2,940	2,940	109,47	109,47	109,47	19,56	-1602,86
TiH7	5,629	4,801	5,880	90,00	100,02	90,00	156,49	-1696,82
Ti2H6	5,629	5,629	6,789	107,54	107,54	50,47	156,49	-3286,66
Ti6H2	5,629	5,629	9,602	115,23	115,23	35,09	156,49	-9644,12
Ti5H2	5,629	5,629	9,601	115,23	115,23	35,09	156,49	-8054,74
Ti4H3	5,629	5,629	9,601	115,23	115,23	35,09	156,49	-6465,77
Ti3H5	5,629	5,629	9,602	115,23	115,24	35,10	156,49	-4877,16

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. van de Walle and M. D. Asta. Model. Simul. Mater. Sc., 10:521, 2002.
2. Oganov A.R., Glass C.W. (2006). Crystal structure prediction using evolutionary algorithms: principles and applications. J. Chem. Phys. 124, art. 244704.
3. Yu. A. Abzaev, A.M. Lider, V.A. Klimenov, R.S. Laptev, Yu. S. Bordulev, G. D. Sadritdinova, M.A. Zakharova, and A.A. Mikhailov. Physics of the Solid State, 2016, Vol. 58, No 10, P. 1939–1944.
4. Адреса: www.crystallography.net/search.html; www.afLOWlib.org; <https://cpddb.nims.go.jp/cpddb>.
5. U. Shusuke, H. Ohtani and M. Hasebe. J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No 9 (2007), P. 721–729.
6. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne. Zeitschrift fuer Kristallographie 220(5-6) P. 567–570 (2005).

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СПЛАВА РЗМ-Fe(Co), ПОЛУЧЕННОГО КАЛЬЦЕТЕРМИЧЕСКИМ ВНЕПЕЧНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИХ ФТОРИДОВ

А.С. Буйновский¹, А.А. Клопотов², Е.К. Грачев¹, М.С. Сыртанов³, Ю.А. Абзаев²

¹ Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, Россия, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65, 636036

² Томский государственный архитектурно-строительный университет
г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, просп. Ленина, 30, 634050
E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Последнее время развивается производство постоянных магнитов из сплавов на основе Dd-Fe-B (Dd (дидима) – смесь Nd и Pr). Достаточно низкие цены магнитов из сплава Dd-Fe-B по сравнению с магнитами из сплавов на основе Nd-Fe-B, и достаточно высокие магнитные характеристики делают их конкурентоспособными на рынке. Обработка водородом данного класса сплавов влияет на структурно-фазовые состояния, а также приводит как к прямым, так и обратным фазовым превращениям [1]. Поэтому структурные исследования сплавов на основе Dd-Fe-B и влияния водорода на структурно-фазовые состояния являются актуальными.

Для исследований был использован сплав РЗМ-Fe(Co). Образцы для исследований были получены внепечным кальцетермическим восстановлением из фторидов в АО «Сибирский химический комбинат». Корректировка состава такого сплава осуществлялась там же, при его повторном расплавлении в вакуумной индукционной печи УППФ-3М [2]. Суммарное количество всех РЗЭ в образцах этого сплава находилась в пределах 35-40 %мас. Содержание дидима (Nd-Pr) в сплаве не превышала 24-26 %мас. В [3] показано, что изотермический отжиг в вакууме приводит к улучшению свойств постоянных магнитов в сплавах на основе Dd-Fe-B. Для получения магнитного сплава Dd-Fe-B с заданными функциональными свойствами на основе исходного сплава РЗМ-Fe(Co) необходимо установить особенности его структурно-фазовых состояний. Целью данной работы является представление результатов структурных исследований сплавов на основе РЗМ-Fe(Co).

Таблица 1. Содержание элементов в сплаве на основе РЗМ-Fe(Co) по данным рентгеноспектральных исследований, % мас

Элемент	Fe	Co	Nd	Pr	La	Dy	Al	Si	O	Итого
Содержание	55	5	18	6	10	8	0.4	0,5	3	97,9

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре и SHIMADZUXRD-7000S с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения, рентгеноспектральные – на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH. Установлена высокая неоднородность распределения элементов в этом сплаве. В таблице 1 представлены усредненные данные по элементному составу сплава на основе усреднения данных, полученных с 20-и разных локальных участков сплава

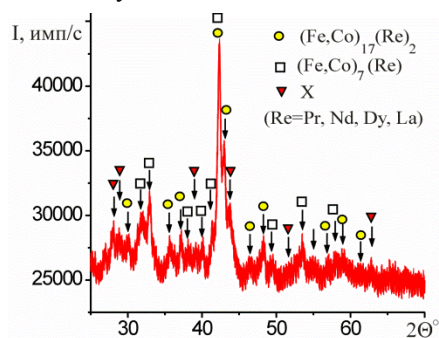


Рис. 1. Дифрактограмма образца сплава РЗМ-Fe(Co) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения

Структурно-фазовый анализ позволил установить, что исследуемый сплав является многофазным и содержит фазы $(\text{Fe,Co})_{17}(\text{Re})_2$, $(\text{Fe,Co})_7(\text{Re})$ (рис. 1). Также на дифрактограмме присутствуют дополнительные рефлексы, которые не проиндексированы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- McGuinness P.J et.al. Hydrogenation, disproportionate and desorption (HDD): An effective processing route for Nd-Fe-B-type magnets // J. Less-Comm. Met. – 1990. – Vol. 158. – P. 359–365
- Фторидная технология получения магнитных материалов на основе редкоземельных элементов для ядерной энергетики. Ч. I. Внепечная фторидная технология редкоземельных сплавов / А.С. Буйновский [и др.]. – Томск: ТУСУР. 2012. – С. 435.
- Goltsov V.A. Hydrogen treatment (processing) of materials: current status and prospects // J. Alloys & Compd. – 1999. Vol. 293–295. – P. 844–857.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ВОДОРОДОМ В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ

Г.П. Грабовецкая

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии науки
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
grabg@ispms.tsc.ru

Двухфазные титановые сплавы ($\alpha+\beta$ типа) составляют около 90% используемых в настоящее время в промышленности сплавов титана. Эти сплавы имеют высокую удельную прочность и коррозионную стойкость в атмосферных условиях и в ряде сильных химических реагентов. Однако развитие авиакосмической и автомобильной техники требует дальнейшего повышения удельной прочности титановых сплавов. Существующие способы повышения удельной прочности титановых сплавов, как правило, связаны с изменением их структуры. Титановые сплавы являются гидридообразующими и в процессе эксплуатации подвержены водородному насыщению. Способность титановых сплавов поглощать водород, как и диффузия водорода в объеме сплава, зависит от структуры. Присутствие водорода в титановых сплавах вызывает деградацию их механических свойств и преждевременное разрушение. Развитие водородной хрупкости титана и его сплавов при низких температурах связано, прежде всего, с образованием гидридов. Поверхностная энергия титана ($1000-1200$ эрг/см²) более чем в три раза выше поверхностной энергии титан-гидрид (300 эрг/см²). Поэтому разрушение по поверхности титан-гидрид происходит при меньшем напряжении, чем по поверхности титан-титан. При повышенных температурах (выше 623 К) гидриды полностью растворяются в титане и его сплавах. При этом растворенный водород может приводить к хрупкости сплавов титана в процессе эксплуатации даже в том случае, если его концентрация не превышает предельно допустимого значения. В настоящее время, несмотря на систематические исследования, единое мнение о механизме водородной хрупкости титановых сплавов, обусловленной растворенным водородом, в литературе отсутствует. Водородная хрупкость титановых сплавов, обусловленная растворенным водородом, особенно ярко проявляется при малых скоростях деформации, характерных для ползучести.

В докладе будут представлены результаты экспериментальных исследований влияния водорода и его распределения в объеме на механические свойства и сопротивление ползучести ($\alpha+\beta$) сплавов титана в зависимости от размера зерна, содержания бета фазы и условий испытания. Рассмотрено влияние концентрации водорода на подвижность дислокаций, порообразование, локализацию пластической деформации, формирование мезо- и макрополос локализованной деформации и развитие зернограничного проскальзывания. Показано, что растворенный водород не изменяет первичный механизм ползучести титановых сплавов. Приведены результаты анализа на основе экспериментально полученных данных о параметрах ползучести (скорости установившейся ползучести, эффективной энергии активации ползучести и показателя чувствительности к напряжению) возможности применения известных уравнений для описания ползучести титановых сплавов в присутствии водорода в твердом растворе. Показано нарушение степенного закона ползучести для титановых сплавов, обусловленное присутствием растворенного водорода.

В контексте исследования влияния водорода на закономерности ползучести будут рассмотрены экспериментальные результаты влияния структуры на диффузию водорода в титановых сплавах. Особое внимание будет уделено вопросу влияния формирования УМЗ структуры, в том числе и в приповерхностном слое, на барьерные свойства титановых сплавов для диффузии водорода. Показана зависимость способности титановыми сплавами накапливать водород в объеме от общей протяженности границ зерен. Рассмотрена роль диффузии водорода в развитии водородной хрупкости и сверхпластической деформации титановых сплавов в процессе ползучести.

Будут рассмотрены модели и теории, объясняющие развитие водородной хрупкости металлических материалов, обусловленной растворенным водородом. Приведены результаты анализа, соответствия наблюдаемых экспериментальных закономерностей ползучести титановых сплавов в присутствии водорода в твердом растворе с наиболее популярными теориями развития водородной хрупкости: с теорией индуцированной водородом атомной декогезии (hydrogen-enhanced decohesion -HEDE) и механизмом водородного усиления локальной пластичности (HELP – hydrogen-enhanced localized plasticity).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0004.

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НАВОДОРОЖИВАНИЯ В РАСТВОРЕ 0,9 NaCl НА ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ (ат.%)

Д.Ю. Жапова¹, В.Н. Гришков¹, А.И. Лотков¹, Ю.П. Миронов¹, Р.С. Лаптев², Е.Г. Бармина¹, О.Н. Кашина¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: dorzh@ispms.tsc.ru

В работе проведены исследования влияния концентрации атомов водорода и их распределение по глубине крупнозернистых (~30 мкм) образцов сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ (ат.%) после наводороживания различной длительности в растворе 0,9 NaCl. Были проведены исследования структурно-фазового состояния в приповерхностном слое и объеме наводороженных образцов. В исходном состоянии образцы испытывали мартенситное превращение (МП) $B2 \leftrightarrow B19'$. Температуры начала и конца МП в фазу $B19'$ составляют $M_H = 234$ К, $M_K = 163$ К, температуры начала и конца обратного МП в $B2$ фазу равны $A_H = 227$ К, $A_K = 252$ К. При комнатной температуре образцы находились в состоянии высокотемпературной $B2$ фазы. Насыщение образцов водородом проводили при комнатной температуре в физиологическом растворе (0,9 NaCl) в течение 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4 и 6 часов. Плотность тока при этом составляла 20 А/м². Концентрацию водорода в исследуемых образцах определяли на анализаторе RHEN 602 фирмы LECO, а распределение водорода по глубине образцов исследовали на установке GD Profiler 2. Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре ДРОН-7.

Показано, что при электролитическом насыщении водород концентрируется в приповерхностных слоях образцов. При этом концентрация водорода в зависимости от длительности наводороживания составила от ~30 ppm после 0,5 часа до ~370 ppm после 6 часов, рис. 1а. Установлено, что непосредственно после наводороживания, с увеличением длительности процесса, толщина диффузионного слоя, содержащего абсорбированные атомы водорода, увеличивается и после шести часов составляет ~40 мкм, рис. 1б. По данным рентгеноструктурного анализа в наводороженных образцах обнаружено формирование тетрагональной гидридной фазы $TiNiH_x$, слабые рефлексы которой появляются после 1,5 часов наводороживания. После 6 часов насыщения водородом образцы в приповерхностном слое имеют смешанное фазовое состояние $B2 + TiNiH_x$. Обнаружено, что в процессе наводороживания изменяются параметры решетки $B2$ фазы. Обсуждаются ориентационные соотношения $B2$ фазы и фазы $TiNiH_x$.

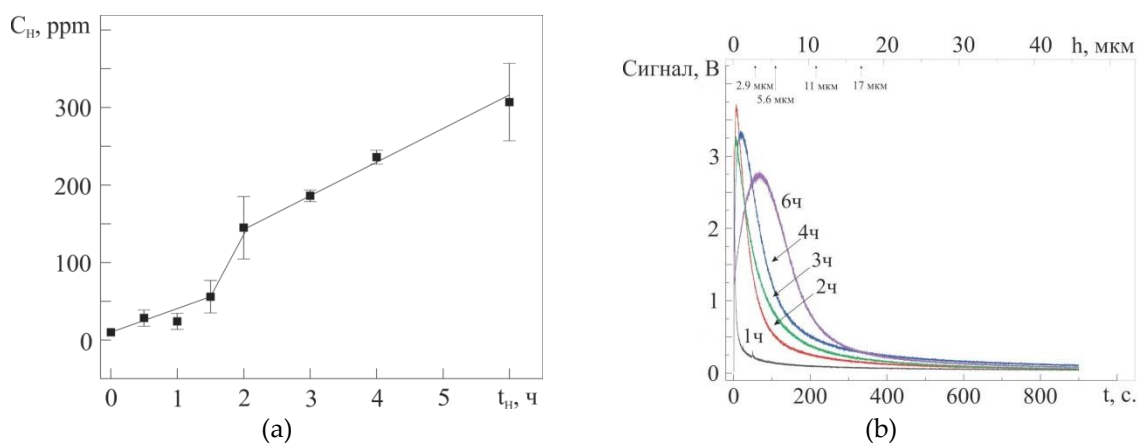


Рис. 1. Зависимость концентрации водорода от длительности наводороживания (а) и качественные профили распределения интенсивности сигнала от атомов водорода в зависимости от времени насыщения после наводороживания (б) в растворе 0,9NaCl

Работа выполнена по проекту государственного задания ИФПМ СО РАН (FWRW-2021-0004) и гранта РФФИ №18-48-700040 р_а (при поддержке администрации Томской области).

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ ВОДОРОДА В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ

В.В. Ларионов, И.С. Сюй, А.А. Нерода

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: isxusp@qq.com

Одним из ключевых факторов, способствующих глобальному внедрению водородной энергетики, становится технология производства, хранения и транспортировки водорода, а также применение водородных энергоносителей в различных секторах экономики. Возникает необходимость развивать российские технологические компетенции в области водородной энергетики. В этой связи актуальным становится исследование процессов наводороживания, хранения и извлечения водорода из различных материалов, исследование оптимальных систем для указанных целей. При наводороживании и извлечении водорода особое значение приобретает знание характеристик ряда процессов, например миграции водорода в таких материалах, так как при высоких концентрациях, необходимых для технологического применения, образуются трудно извлекаемые по водороду гидриды. При проникновении водорода в материалы возникают внутренние напряжения, происходит водородное охрупчивание, что часто приводит к разрушению используемых материалов, в частности в условиях цикличности процессов. Давление молекулярного водорода в полостях расклинивает границы нанозерен с образованием микротрещин. Если концентрация атомов водорода в окрестности тройного стыка превышает предел растворимости при данной температуре, то в некоторых металлах (например, в цирконии) образуются гидриды. Их объемные изменения также приводят к образованию микротрещин вдоль границ нанозерен. Целью настоящего доклада является разработка метода измерения коэффициентов диффузии в слоистой среде водород-металл в условиях градиента концентрации водорода. Именно слоистая среда может быть внедренчески полезной для технологии водородной энергетики. Для создания неоднородности концентрации водорода применили барьерное напыление на поверхность изделия из технического титана ВТ1-0 пленкой TiN. Толщину барьерной пленки подбирали экспериментально так, чтобы водород не проникал вглубь пластины при наводороживании по методу Сивертса. Оптимальная толщина оказалась равной 1,5–2,6 мкм. После напыления 1/10 часть образца наводороживали, получая, таким образом, существенный градиент концентрации водорода в материале по координатам X и Y. Количество введенного водорода оценивалось на приборе Сивертса. Изменение содержания водорода по длине и толщине пластины определяли посредством воздействия магнитным полем различной частоты. Дополнительно интегральное изменение содержания водорода исследовали методом термоэдс по положению зонда до и после насыщения пластины водородом. Отклик системы на воздействие магнитным полем определяли вихретоковым датчиком. Термоэдс измеряли на установке с электродом из золота. Для калибровки определяли термоэдс Cu (1,8 мкВ/К), Pt (-5,3 мкВ/К) относительно Ag (термо"LC 1,5 мкВ/К) [2]. Отличие величины термоэдс с плёнкой TiN и без плёнки до наводороживания достигает значения более 0,18 мВ [1]. Максимум напряжения на датчике магнитного спектрометра при миграции смещается противоположно градиенту концентрации водорода в титане. Его положение дополнительно зависит от частоты возбуждающего магнитного поля и соответственно от глубины проникновения поля в материал. Коэффициент диффузии может быть определен по формуле Бэррера по возникающим максимумам значений термоэдс вдоль образца.

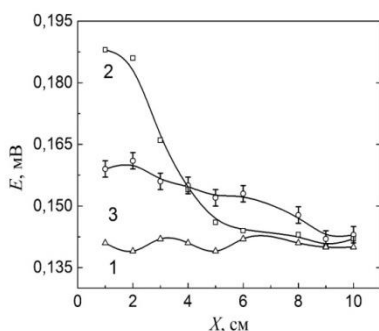


Рис. 1. Зависимость термоэдс от координаты по длине титановой пластины (1 - до наводороживания, 2 - начальное значение термоэдс после 1,5 часов наводороживания, 3 - через 144 часа, температура зонда составляет 62 °C)

Ниже приведены значения коэффициента диффузии для координат 4 и 5 см. $D_1 = 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_2 = 3,1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Предполагается, что это происходит вследствие различия в концентрации водорода в слоях образца. Обнаруженные различия характерны и для других координат образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lider A.M., Larionov V.V., Syrtanov M.S. Hydrogen concentration measurements at titanium layers by means of thermo-EMF // Key Engineering Materials. 2016. Vol. 683. P. 199–202.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

А.И. Лотков¹, В.Н. Гришков¹, В.Н. Кудяров², Д.Ю. Жапова¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: lotkov@ispms.ru

Сплавы на основе никелида титана (TiNi) являются яркими представителями интеллектуальных материалов, проявляющих эффекты памяти формы и сверхэластичности. В основе этих эффектов лежат термоупругие мартенситные превращения (МП) из высокотемпературной B2 фазы в ромбоэдрическую R и моноклинную B19' мартенситные фазы. В докладе на основе собственных результатов и литературных данных представлен обзор исследований влияния водорода на температуры, последовательность МП и неупругие свойства (эффекты сверхэластичности и памяти формы) сплавов на основе никелида титана. Показано, что после электролитического наводороживания образцов при комнатной температуре, указанные выше свойства, существенно зависят от времени, прошедшего после наводороживания образцов, и их исходного структурно-фазового состояния. Исследования показали, что выдержка при комнатной температуре (старение) наводороженных образцов при комнатной температуре независимо от их структурно-фазового состояния (B2 или B19' фазы) приводит к диффузионному перераспределению водорода от поверхности в объём образцов. Определены эффективные коэффициенты диффузии водорода в крупнозернистых ($6 \cdot 10^{-14}$ м²/с) и нанокристаллических ($2 \cdot 10^{-13}$ м²/с) образцах сплава Ti_{49,1}Ni_{50,9}(ат. %). Показано, что после наводороживания образцов в B2 фазе и последующем диффузионном перераспределении атомов водорода в них при комнатной температуре в этой же фазе по объёму образцов вследствие старения происходит сильное (более чем на сто градусов) понижение температур начала и конца МП B2→B19' (M_S и M_F) и B19'→B2 (A_S и A_F), рис.1. При этом расширяется температурный интервал проявления предмартенситных изменений в микроструктуре сплавов.

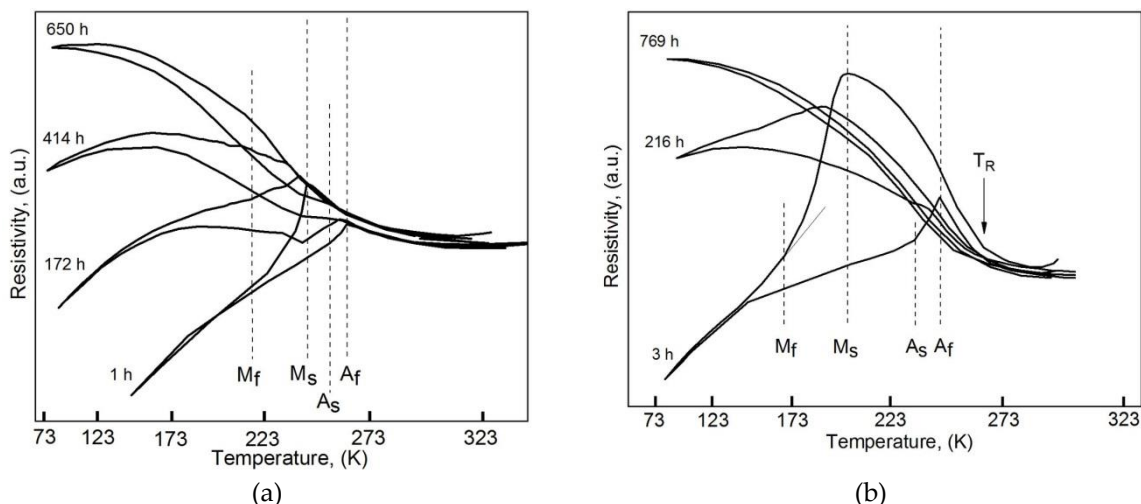


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления в наводороженных образцах сплава Ti_{49,1}Ni_{50,9}(ат. %) в зависимости от времени старения при комнатной температуре в образцах с крупнозернистой (а) и нанокристаллической (б) структурами

Проведен анализ возможного механизма влияния водорода на термодинамическую стабильность B2 фазы по отношению к МП в B19' фазу на основе расчетов из первых принципов. Показано, что при наводороживании и распределении водорода в мартенситной фазе B19' температуры МП не изменяются. Представлены результаты исследований и их анализ по влиянию водорода на неупругие свойства сплавов на основе никелида титана.

Работа выполнена по проекту государственного задания ИФПМ СО РАН (FWRW-2021-0004) и гранта РФФИ №18-48-700040 p_a (при поддержке администрации Томской области).

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЕНИЯ В ВОДОРОДОСЖИГАЮЩИХ УСТАНОВКАХ

И.М. Молотов, А.И. Счастливцев

Объединенный институт высоких температур Российской Академии Наук,

Россия, г. Москва, ул. Красноказарменная, 17А, 111116

E-mail: h2lab@mail.ru

Как известно, водородосжигающие установки (ВУ) обладают рядом преимуществ перед установками на традиционном топливе, такими как высокие термодинамические параметры генерируемого пара, компактность, экологичность, быстрый запуск [1]. Полученные ранее характеристики ВУ показывают их высокий потенциал для применения в энергетике, которое связано с повышением маневренности и надежности выработки электроэнергии.

«Вторичность» синтеза водорода определяет наиболее эффективную область применения ВУ, которая сводится к совместному использованию ВУ в составе водородного аккумулирующего комплекса (ВАК). ВАК интегрируется с атомными электростанциями или, в случае распределённой энергетики, с возобновляемыми источниками энергии. Основная идея этой технологии заключается в том, что в часы минимума нагрузки водород производится электролизом воды, направляется в хранилище, и затем в часы максимума нагрузки используются для выработки энергии путем сжигания водорода в ВУ, повышая таким образом мощность паровой турбины [2].

Однако для внедрения ВКП в энергетику необходимо решение ряда важных научных и технических задач, а именно:

- достижение более полного сгорания водорода и др. [3]
- отсутствие автоматизированных систем научных исследований (АСНИ), позволяющих эффективно изучать процесс горения водорода в ВУ
- отсутствие технологических разработок автоматизированных систем, способных обеспечить согласованную работу ВУ в составе ВАК

Этот доклад посвящен деталям разработанной АСНИ, где автоматизация экспериментального стенда выполнена на базе программно-аппаратного обеспечения National Instruments, а в качестве ВУ используется водородно-кислородный парогенератор. Созданная АСНИ позволяет:

- эффективно изучать тепловые процессы горения водорода в ВУ
- обеспечить надежность и безопасность проводимых экспериментов
- изучить особенности работы ВУ в отношении выбора оптимального программно-аппаратных средств для обеспечения автономной работы ВУ в составе ВАК, с точки получения более высоких эксплуатационных характеристик, доступных по разумной цене

В докладе представлены некоторые результаты экспериментального исследования вышеприведенных научно-технических задач, в частности:

- впервые проведенных экспериментов по стехиометрическому сжиганию водорода в кислороде без смешения получаемого пара с охлаждающим агентом
- сопоставления полученных результатов с результатами предыдущего этапа исследования по содержанию непрореагировавшего водорода, которые показывают существенное уменьшение его содержания
- принципиальная и структурная схемы экспериментального стенда
- обсуждаются результаты работы АСНИ стенда с точки зрения точности работы контрольно-измерительной системы, воспроизводимости экспериментов, а также приводятся некоторые обоснования для создания более оптимальной автоматизированной системы ВАК с ВУ по своей компонентной базе

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malysenko, S. P., Prigozhin, V. I., Savich, A. R., Schastlivtsev, A. I., Il'ichev, V. A., & Nazarova, O. V. Effectiveness of steam generation in oxyhydrogen steam generators of the megawatt power class // High Temperature. – 2012. – 50(6). – С. 765–773.
2. Schastlivtsev, A. I., Dunikov, D. O., Borzenko, V. I., & Shmatov, D. P. Hydrogen-Oxygen Installations for the Energy Industry // High Temperature. – 2020. – 58(5). – С. 733–743.
3. Schastlivtsev, A. I., & Borzenko, V. I. Hydrogen-oxygen steam generator applications for increasing the efficiency, maneuverability and reliability of power production // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 891. – No 1. – P. 012213.

МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ ВОДОРОДА ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

М.С. Сыртанов, Г.В. Гаранин, Е.Б. Кашкаров, Т.Л. Мурашкина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mss12@tpu.ru

Для понимания механизмов гидридного охрупчивания конструкционных материалов, эксплуатируемых в водородсодержащих средах при повышенных температурах, а также причин снижения сорбционной емкости материалов-накопителей водорода в процессах гидрирования/дегидрирования необходима детальная информация об изменениях структурно-фазового состояния материалов непосредственно при контакте с водородом [1-3]. Такая информация может быть получена из *in situ* дифракционных данных с разрешением по времени [4]. На сегодняшний день подавляющее большинство таких данных получают на источниках синхротронного излучения (СИ). Источники СИ в свою очередь являются ускорителями со сложными системами инжекции, коллимации и вывода пучка электронов, что существенно ограничивает доступность их применения. Более того, время на проведение экспериментов с использованием СИ строго ограничено. Однако, развитие систем коллимации пучка, высокоскоростных детекторов фотонов, а также большого числа специализированных приставок и держателей образцов лабораторных рентгеновских дифрактометров дает возможность проводить измерения в режиме *in situ* с разрешением по времени [5]. Несмотря на это, лабораторные дифрактометры, позволяющие исследовать структурные и фазовые изменения материалов в процессах наводороживания при повышенных температурах, не достаточно разработаны. В связи с этим, целью настоящей работы является модернизация рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000S для *in situ* исследований структурно-фазовых превращений в материалах в среде водорода при повышенных температурах.

В настоящей работе была проведена модернизация лабораторного рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000S для *in situ* исследований структурно-фазового состояния гидридообразующих материалов в процессе насыщения водородом при повышенной температуре. Была разработана система контролируемой подачи водорода, а также проведена калибровка высокотемпературной камеры по материалам с известными фазовыми переходами. Апробация модернизированной системы была проведена на конструкционных материалах, используемых в авиационной промышленности (технически чистый титан марки BT1-0, титановый сплав Ti-6Al-4V) и атомной энергетики (циркониевый сплав Zr1%Nb). Более того, представлены дифракционные данные о фазовых переходах в титановом сплаве Ti-6Al-4V, полученном электронно-лучевым сплавлением (ЭЛС). В результате проделанной работы было уточнено время жизни метастабильной фазы γ гидрида титана в технически чистом титане в процессах наводороживания при 500 °C и термостимулированного выхода водорода в диапазоне температур (30-800) °C. Также установлено, что при газофазном наводороживании сплава Zr1%Nb сопровождается фазовым переходом α -Ti $\rightarrow$ δ -TiH, скорость формирования которого увеличивается вдвое с ростом температуры от 350 до 450 °C. Выявлено, что наводороживание ЭЛС сплава Ti-6Al-4V до 0,6 масс.% сопровождается образованием фаз β -Ti и α_2 на основе интерметаллида Ti₃Al. Полученные дифракционные данные хорошо коррелируют с результатами сорбции водорода и просвечивающей электронной микроскопии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, проект № FSWW-2021-0017

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suwarno S. et al. High temperature hydrogenation of Ti-V alloys: The effect of cycling and carbon monoxide on the bulk and surface properties // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41, No. 3. – P. 1699–1710.
2. Sun P. et al. An experimental study of the (Ti-6Al-4V)-xH phase diagram using *in situ* synchrotron XRD and TGA/DSC techniques // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 84. – P. 29–41.
3. Laptev R. et al. Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 645. – P. S193–S195.
4. Bösenberg U. et al. Characterization of metal hydrides by *in-situ* XRD // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39, No. 18. – P. 9899–9903.

Научное издание

ВОДОРОД. ТЕХНОЛОГИИ. БУДУЩЕЕ

Сборник тезисов

II Всероссийской конференции с международным участием

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ

Размещено на корпоративном портале ТПУ

в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ