

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ  
НАУК УКРАЇНИ

NATIONAL ACADEMY  
OF SCIENCES OF UKRAINE

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE

FUNDAMENTAL PROBLEMS OF  
HYDROGEN ENERGETICS

Edited by

V.D. Pokhodenko, V.V. Skorokhod, Yu.M. Solonin

Kyiv 2010

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ  
ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

Під редакцією

В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна

Київ 2010

УДК 620.93+620.22

В монографії наведені основні результати наукових досліджень, виконаних в провідних інститутах Національної академії наук України, в рамках академічної програми «Фундаментальні проблеми водневої енергетики». Згідно із структурою програми результати розподілені на три основних групи, а саме: отримання водню, зберігання водню, використання водню. Наведені дані свідчать про значні результати, одержані українськими ученими в галузі створення нетрадиційних методів отримання енергії. Викладені дані про нові технологічні процеси та перспективні матеріали у згаданій області.

Для наукових працівників, аспірантів і студентів, які спеціалізуються в дослідженнях та реалізації процесів водневої енергетики.

The main results of investigations to be carried out in the leading Institutes of the national Academy of Sciences of Ukraine in the frameworks of academician program “Fundamental Problems of Hydrogen Energetics”. In accordance with program structure the results had been divided into the following three main groups: hydrogen production, hydrogen storage and hydrogen utilization. The materials to be presented in this book are the evidence of considerable results of Ukrainian scientists in the field of creation of nontraditional methods of energy production. The results concerning new technological processes and perspective materials in this scientific area are presented in this monograph.

For scientists, postgraduates and students interested in investigation and realization of hydrogen energetics processes.

## Вступ

Вичерпання викопних палив, енергетичні та екологічні проблеми, які суттєво загострились в останнє десятиріччя, є причиною інтенсивних пошуків нових технологій використання відновлюваних джерел енергії, таких як сонячна, геотермальна, вітрова та інші, а також екологічно толерантних енергоносіїв. У вирішенні зазначених проблем водень займає особливе місце, як з точки зору високої питомої енергоємності так і з точки зору відсутності забруднення навколишнього середовища при його використанні. Водень може бути отриманий із води і при його спалюванні утворюється лише вода. Саме ці унікальні властивості водню лежать в основі так званої водневої енергетики, яка розглядається як найбільш реальна альтернатива сучасній енергетиці, що значною мірою базується на спалюванні вуглеводнів.

Для покращення ситуації в енергетичній галузі розвинені країни все більше уваги приділяють розвитку технологій використання відновлюваних та нетрадиційних джерел енергії, таких як вітроенергетика, сонячна енергія, енергія різноманітних біологічних відходів, геотермальна енергія, вторинні відходи теплової енергії та інші. В Європі частка цих видів енергоресурсів в загальному споживанні первинних енергоносіїв складає вже досить вагому цифру, а саме 10%. В Україні це лише 1-2%, хоча в нашій країні достатньо усіх зазначених вище нетрадиційних енергоресурсів.

Вважається, що воднева енергетика не тільки сприятиме залученню цих нових нетрадиційних енергоресурсів, а й допоможе покращити якісну структуру споживання традиційних викопних палив, збільшивши частку електричної енергії як кінцевого продукту всього енергетичного ланцюга. Водень можна отримувати із природного газу, із використанням вугілля, практично всіх поновлюваних та нетрадиційних видів енергоресурсів. Водень є зручним у споживанні, легко зберігається та транспортується. Розвиток сучасної технології паливних комірок (ПК) дозволяє з недосяжною для теплових машин ефективністю з коефіцієнтом корисної дії до 60% перетворювати водень на електрику, практично не забруднюючи довкілля.

Аналіз тенденцій розвитку паливно-енергетичної галузі індустріально розвинутих країн показує, що радикальним засобом вирішення енергетичних і екологічних проблем є розширення областей застосування водню в якості універсального енергоносія і технологічної сировини. Такий підхід лежить в основі стратегічної концепції водневої енергетики і технології, що реалізується в межах ряду міжнародних і національних програм Японії, США, Канади, Германії, Ісландії та ін.

Більшість фахівців вважає, що для вирішення проблем розвитку водневої економіки, що базується на повномасштабному використанні водневих технологій,

потрібні принципово нові, навіть революційні, рішення в усіх трьох напрямках водневої енергетики: отриманні, зберіганні і використанні водню.

Рівень наукових, технологічних і економічних задач, що стоять перед фахівцями стосовно трьох зазначених напрямків, можна проілюструвати цифрами, задекларованими щодо водневої економіки: знизити ціну одного кілограма водню, виробленого із природного газу, до \$1,5, із біомаси - до \$2,6, прямим фотоелектричним розщепленням води - до \$5; розробити системи зберігання водню на транспортних засобах з ємністю 9% вагових H<sub>2</sub>; знизити вартість ПК з полімерною мембраною для автомобіля до 30доларів /кВт.

Зрозуміло, що досягнення зазначених цілей можливе лише при інтенсивному подальшому розвитку фундаментальних досліджень в усіх суміжних галузях знань, таких як каталіз, взаємодія водню з твердими тілами, зокрема з нано- та новими вуглецевими матеріалами, фізико-хімія поверхні, нові металогідридні матеріали, електродні матеріали та мембрани, безпека та проблеми оточуючого середовища. Без отримання принципово нових результатів у цих напрямках стає неможливим досягнення зазначених цілей, а, таким чином, і широке впровадження та комерціалізація водневої енергетики.

Саме з метою вирішення цих питань та залучення до досліджень широкого наукового загалу в останнє десятиріччя було створено низку міжнародних та національних програм з водневої енергетики. В першу чергу це водневі ініціативи Міжнародного агентства енергії (МАЕ) (IEA), яке підтримує понад 40 відповідних міжнародних програм. Сприяють розвитку водневої енергетики такі міжнародні організації, як Міжнародна організація співробітництва і розвитку (OECD), Міжнародне партнерство заради водневої енергетики (IPHE), Світова енергетична мережа (WE-NET) та ін.

Європейський Союз також опікується проблемами водневої енергетики. В 2003 році Європейська Комісія створила так звану „Технологічну платформу для водню та паливних комірок”, яка почала працювати в січні 2004 року. Низка проектів, присвячених водню, фінансувалася ЄС під егідою 6-тої та 7-мої Рамочних угод.

Більшість індустріально розвинутих країн, а також Росія, мають свої національні програми з водневої енергетики.

Поряд з розвитком фундаментальних досліджень в галузі водневої енергетики в розвинутих країнах реалізується низка так званих демонстраційних проектів, які мають на меті продемонструвати спільноті можливості та переваги водневої енергетики та підготувати її широке впровадження у майбутньому.

В Україні дослідження, присвячені розвитку водневих технологій та водневої енергетики, проводяться починаючи з середини 70-х років минулого століття. Активно працювали в цьому напрямку такі інститути НАН України: Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича, Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка, Інститут газу, Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського, Інститут хімії високомолекулярних сполук.

В Україні в 2006 році започатковано Цільову комплексну програму наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми водневої енергетики», в якій приймає участь більшість зазначених вище установ, представлених відомими вченими в галузі водневої енергетики та водневого матеріалознавства. В даній монографії зібрані результати, отримані, головним чином, при виконанні цієї програми.

Походенко В.Д.,  
Скороход В.В.,  
Солонін Ю.М.





РОЗДІЛ I  
**ОТРИМАННЯ ВОДНЮ**

**1.1. ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З ВИКОРИСТАННЯМ  
ЕНЕРГОАКУМУЛЮЮЧИХ РЕЧОВИН**

Запаси вуглеводнів, використовуваних у якості палив і хімічних реагентів на нашій планеті кінцеві. Встановлено, що запаси нафти, природного газу й кам'яного вугілля розподілені в країнах світу нерівномірно. Розрахунковий інтегральний час вичерпання вуглеводнів залежить як від природних їхніх запасів, так і річних об'ємів їх споживання [1]. Для прикладів розрахунковий інтегральний час ( $\tau$ ) витрати нафти з урахуванням встановлених запасів нафти ( $\psi$ ) і річного видобутку ( $q$ ) у країнах світу складе: США  $\psi = 3460.6$  млн·м<sup>3</sup>,  $q = 337.9$  млн·м<sup>3</sup>,  $\tau = 10.2$  років; Китай:  $\psi = 3816.0$  млн·м<sup>3</sup>,  $q = 188.9$  млн·м<sup>3</sup>,  $\tau = 20.2$ ; Україна:  $\psi = 62.8$  млн·м<sup>3</sup>,  $q = 2.8$  млн·м<sup>3</sup>,  $\tau = 22.4$  року; Росія:  $\psi = 7723.1$  млн·м<sup>3</sup>,  $q = 459-470$  млн·м<sup>3</sup>,  $\tau = 16-17$  років; Казахстан:  $\psi = 861.3$  млн·м<sup>3</sup>,  $q = 23.7$  млн·м<sup>3</sup>,  $\tau = 36.3$ ; Саудівська Аравія:  $\psi = 41212.8$  млн·м<sup>3</sup>,  $q = 468.0$  млн·м<sup>3</sup>,  $\tau = 88.1$ ; Об'єднані Арабські Емірати:  $\psi = 1550.2$  млн·м<sup>3</sup>,  $q = 468.0$  млн·м<sup>3</sup>,  $\tau = 120.3$  років.

Встановлено також, що світових запасів другого вуглеводневого енергоносія – природного газу вистачить при сучасних об'ємах його видобутку на 70-100 років [1]. Світові запаси третього вуглеводневого енергоносія – кам'яного вугілля: до глибини залягання 1800 м становлять 11723.06 млрд. т [1]. У Росії відкриті запаси вугілля становлять 6017.0 млрд. т, у США 3600 млрд. т, у Китаї – 1033.4 млрд. т, в Україні 146 млрд. т запасів кам'яного вугілля, у Росії, США, Китаї й в Україні при існуючих об'ємах видобутку й споживанні вугілля вистачить відповідно на 2000; 1000, 779 і 208 років.

У роботі було [1] показано, що замінити вуглеводневі енергоносії може водень. Основною сполукою на Землі, у яку входить водень, є вода (1.4·10<sup>18</sup> т). Вода екологічно чистий продукт окиснення водню й найбільш доступне джерело водню. Відомо 10 методів одержання водню. Найпоширенішими методами одержання водню є: метод парофазної конверсії метану (природного газу) і термічний метод розкладання

## **Отримання водню**

вуглеводнів [2]. Досить перспективні замкнені термохімічні цикли виробництва водню, парофазної методи конверсії водню з кам'яного й бурого вугілля і торфу, а також метод підземної газифікації вугілля з одержанням водню [2].

Більш перспективні для майбутнього методи одержання водню з води з використанням неорганічних відновників – електронегативних металів (Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Ga, In, Zn, Cd, Li, Na, K і ін.) і їхніх сплавів з добавкою металів-активаторів (МА) (Al-Ga, Al-Ga-In, Al-Mg+Mei\* (МА), Al-Mg-Zn+Mei\* і ін, де Me\* –метал-активатор) для збільшення їх реакційної здатності, використовуючи спеціальні прийоми [1-6].

Такі реакційно-активні до води сплави названі енергоаккумуляуючими речовинами (ЕАР) [1, 2, 7]. Вони зручні в обігу, тому що дозволяють за допомогою спеціальних обладнань – реакторів мобільно за допомогою ЕАР з води можна одержувати будь-які задані кількості водню. Тому ЕАР є ефективними акумуляторами водню й у майбутньому зможуть замінити природний газ. Найбільше поширення одержують у якості ЕАР-активовані алюміній і магній, які можна використовувати в якості робочих тіл у водневих технологіях. Особливо перспективний метод ЕАР для країн бідних на вуглеводні (нафта, природний газ): країни ЕАС (Німеччина, Франція, Болгарія, Польща, Бельгія, Швейцарія, Італія й ін), Бразилія, Китай, Індія, Японія, Південна й Північна Корея й багато інші, включаючи Білорусію та Україну.

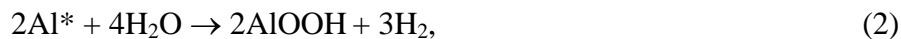
### **Бінарні енергоаккумуляуючі речовини**

Алюміній і його сплави знаходять усе більше застосування для одержання водню з води [1-5]. Для надання реакційної здатності алюмінію до води його активують шляхом введення добавок металів, які утворюють із алюмінієм системи розшарування, обмежені тверді розчини або евтектики [1,2,6,7]. Метали-добавки по своєму фізико-хімічному впливу на реакційну здатність алюмінію до води розділяють на два типи [1,2,6-8]: хімічного типу (галій, літій, магній, рідкісноземельні метали) і структурного типу (індій, талій, олово, свинець, кадмій, цинк, ртуть феросиліцій і ін.) [1,2].

Структура активованих алюмінієвих сплавів залежить від температурного режиму одержання сплавів, будови діаграми стану Al-Mi і швидкості охолодження сплавів [2,5,6]. Встановлено, що при високих швидкостях охолодження алюмінієвих сплавів утворюється дрібнокристалічна структура алюмінію й інших металів, у тому числі й металів-активаторів аж до одержання наноструктур [9,10]. Причому, реакційна здатність активованого добавками металів алюмінію до води тим вище, чим більш

## Отримання водню

дрібнокристалічна структура сплаву, що утворювався, [6-9]. Можна починати, що максимальну реакційну здатність до води й протіканню реакцій



що супроводжуються виділенням водню, повинні проявляти алюмінієві сплави з наноструктурованою поверхнею й нанооб'ємною структурою, ЕАР що утворюється. Тому досить важливим завданням хімії й технології одержання водню у великих об'ємах з використанням ЕАР з води (прісної й морської) є встановлення закономірностей впливу кристалічної структури ЕАР на кінетику виділення водню при контакті з водою.

У зв'язку зі світовою енергетичною кризою, і ростом цін на органічні теплоносії, а також усвідомленістю, що запаси їх кінцеві, у США [11], Німеччини [12], Франції [1,2], Росії [13] і інших країнах розвиваються технології одержання водню з використанням у якості енергоносіїв металів, які виконують функції ЕАР. Так, встановлено [1-10], що розчинення активованого алюмінію, що містить добавки металів-активаторів і закристалізованого в нерівноважних умовах, обумовлене тим, що інтенсивно розвивається у воді міжкристалітна корозія об'ємно неоднорідних алюміній-галієвих, алюміній-галій-індієвих і інших сплавів [1-5], поверхневі границі елементарних гнізд якого збагачені металами-активаторами. Такий розподіл металів впливає з розрахунку коефіцієнта розподілу  $K$  для вісмуту, галію й інших металів в алюмінії [1, 2, 10–14].

Тому відмінність у концентрації добавок металів-активаторів у гніздах кристалічної структури активованого алюмінію, як впливає из даних [1, 2, 10–14], досягає більших величин. У зв'язку із цим, роль анода в мікрогальванічних елементах, що утворюються, виконує алюміній, а роль катода – поверхні розділу зерен кристалітів, збагачених електронегативними металами-активаторами [1, 2, 8–14], що особливо володіють малою перенапругою, що приводить до виділення водню з води з високими швидкостями.

Взаємодія активованого галієм або вісмутом алюмінію й магнію з водою досліджували в реакторі високого тиску, обладнаного датчиком ДТ-200Г, а також обладнанням для реєстрації тиску у вигляді кінетичних кривих  $P_{\text{H}_2}$ - $\tau$  з високою точністю ( $\pm 0.8\%$ ) і регулювання температури реактора з точністю до  $\pm 0.5$  °С. Робочий об'єм реактора становив 100 мл. Досліджуваний зразок алюмінію з точно обміркованою поверхнею й вагою поміщали в скляну ампулу наповнену аргоном при  $P=1$  ат, ампулу запаювали, і закріплювали в спеціальному тримачі ампули в реакторі. У реактор

## Отримання водню

залити 70 мл бідистильованої води. Після досягнення заданої температури ампулу руйнували за частки секунди за допомогою спеціального обладнання, забезпечуючи миттєвий контакт води зі зразком активованого алюмінію. Швидкість виділення водню і його кількість визначали з даних термографічних кривих, реєструвалося за допомогою потенціометра КСП-4, який був відградуваний по реперних крапках тиску водяної пари при заданих температурах за допомогою датчика ДТ-200Г, об'єм водню що виділився приводили до нормальних умов.

Активованій алюміній одержували в спеціальному реакторі в атмосфері аргону плавкою при 1000 °С з певною точно заданою кількістю вісмуту або галію й алюмінію в бінарних системах і вісмуту, алюмінію й магнію – у трикомпонентних ЕАР. Для одержання сплавів використовували алюміній марки А-99.5, магній МГ-99.5 і вісмут Ви-0000 (99.9999% мас. Ві), і галій Гл -99.9999%. Методика експерименту детально описана в роботах [1, 2, 8–14].

Кінетичні криві корозійного розчинення алюмінію, активованого 3.0 мас.% галію, у воді при температурах 150-300 °С наведені на рис. 1, а.

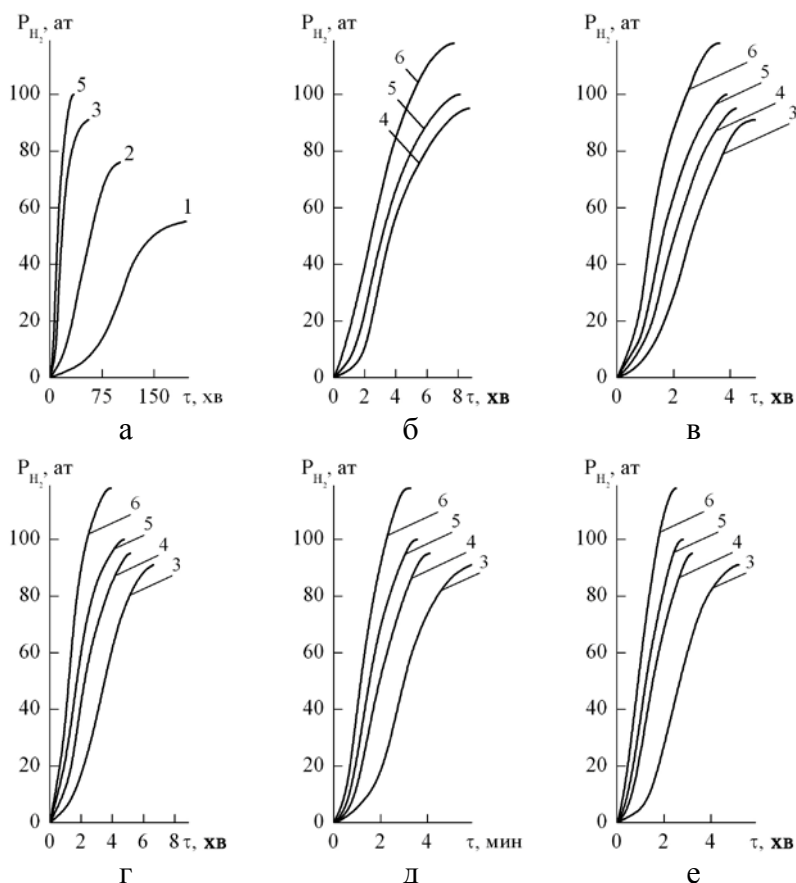


Рис. 1. Кінетичні криві виділення водню з води (атм) алюмінієм, активованим галієм 3.0% мас.(а) і вісмутом 1.0% мас. (б), 3.0% (в), 5.0% (г), 7.5% (д), 10.0% (е), при температурах: 1 - 150; 2 - 200; 3 - 250; 4 - 275; 5 - 300; 6 - 325 °С

## Отримання водню

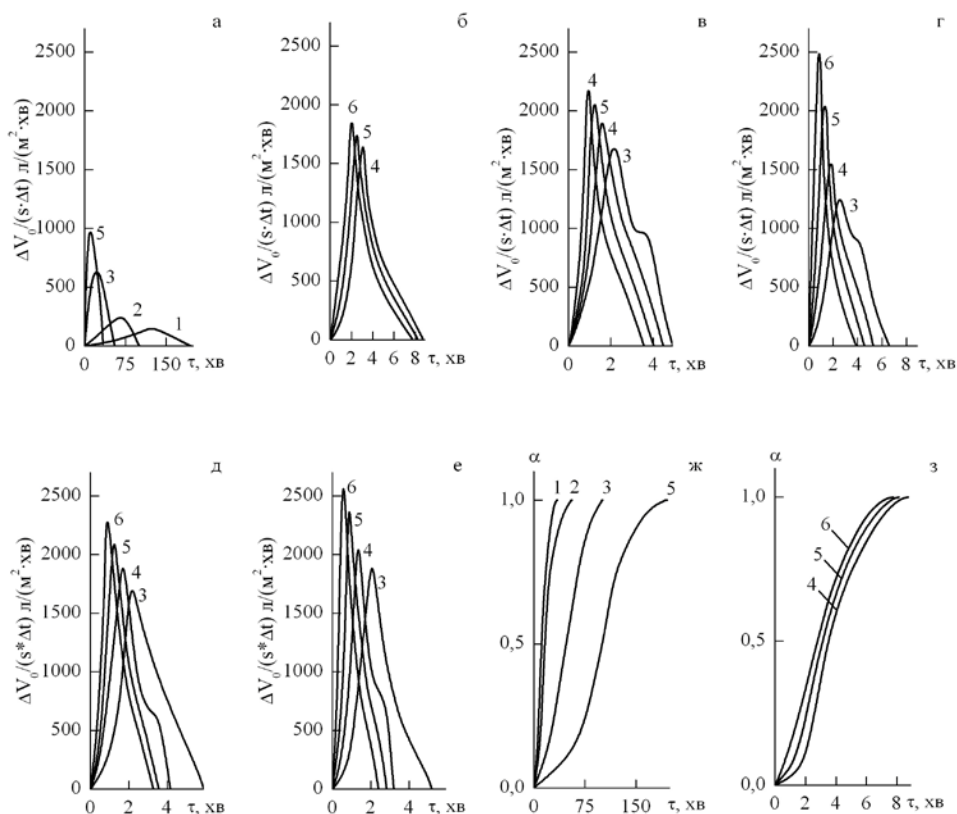
На рис. 1,б–е представлені кінетичні криві при різних добавках вісмуту (1.0, 3.0, 5.0, 7.5 і 10.0% мас.). Криві мають чітко виражений сигмовидний хід, що вказує на те, що алюміній–вісмутіві сплави через високий поверхневий натяг алюмінію ( $\delta = 930$  мН/м при 660-1550 °С) і низького поверхневого натягу рідкого вісмуту ( $\delta = 375$  мН/м при 271-500 °С) тобто в  $\Delta = 2.46$  рази нижче (ефект розшаровування аж до температури 1100 °С [16-20]). Будова бінарної діаграми стану Al-Vi свідчить про обмежену розчинність компонентів у рідкому стані, що характеризуються з монотектичним і евтектичним перетворенням в області сполук багатих вісмутом [18-20]. Тому для одержання наногетерогених і наноструктурованих зразків ЕАР на основі бінарної системи Al-Vi сплави перегрівали на 100 °С до температури 1100°С.

З кінетичних кривих рис. 1 розраховували швидкість виділення водню в процесі взаємодії активованого галієм або вісмутом алюмінію з водою зі співвідношення

$$VH_2 = \Delta V_0 / S \cdot \Delta \tau, \quad (3)$$

де  $\Delta V_0$  – приведений до нормальних умов об'єм водню, що виділився (у л) за час  $\Delta \tau$  (хв);  $S$  – поверхня досліджуваного зразка (м<sup>2</sup>).

Кінетичні криві виділення водню ( $\Delta V_i / S \Delta \tau$ , л<sub>H<sub>2</sub></sub> / (м<sup>2</sup> · мин)) від часу ( $\tau$ , хв) при взаємодії з водою алюмінію, активованого добавками галію (3.0 % мас.) і (1.0, 3.0, 5.0, 7.5 і 10.0% мас.) вісмуту, наведені на рис. 2, а-е.



## Отримання водню

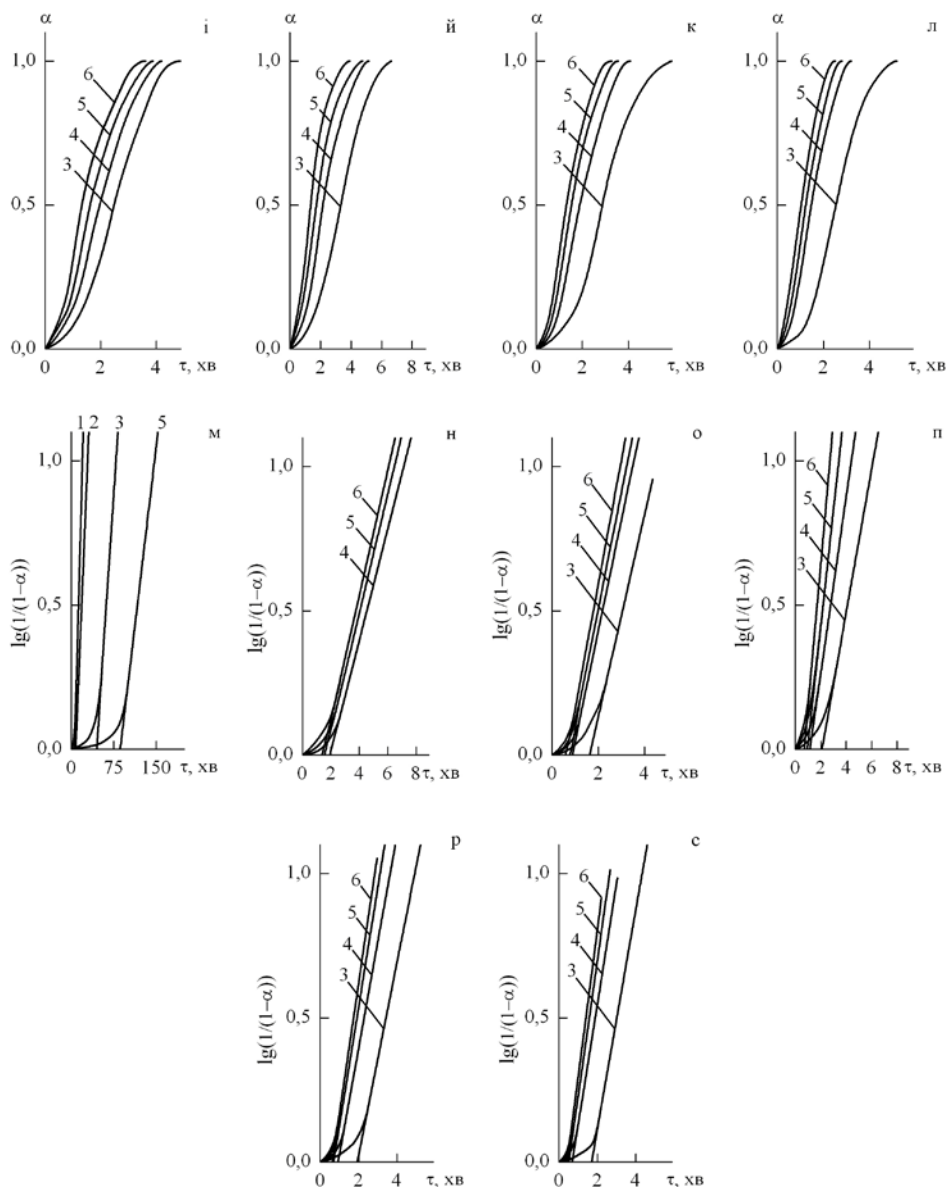


Рис. 2. Залежності швидкості виділення водню з води  $\Delta V_0/(s \cdot \Delta t)$ , (а-е), ступені перетворення алюмінію ( $\alpha$ ) (ж-л),  $\lg 1/(1-\alpha)$  (м-с) від часу при взаємодії з водою алюмінію з виділенням водню, активованого добавками галію 3.0% мас.(а, ж, м) і вісмутом 1.0% мас. (б, з, н), 3.0% (в, і, о), 5.0% (г, й, п), 7.5% (д, до, р), 10.0% (е, л, с), при температурах: 1 - 150; 2 - 200; 3 - 250; 4 - 275; 5 - 300; 6 - 325 °С

Як видно з його даних, сплави алюмінію, активовані вісмутом ( б-е), мають в 2.1-2. 4 рази більш високу швидкістю виділення водню в одиницю часу, ніж сплави алюмінію, активовані галієм (а). З даних рис. 3, а й табл. 1 видно, що максимальна швидкість виділення водню алюмінієм, активованим галієм, при 300 °С, становить  $984 \text{ лН}_2/\text{м}^2 \cdot \text{хв}$  і досягає цього значення за відрізок часу  $\tau_{\text{макс}}$  рівний 11 хв, а швидкість виділення водню алюмінієм, активованим вісмутом, становить  $2100\text{-}2400 \text{ лН}_2/\text{м}^2 \cdot \text{хв}$  і досягає цього значення за  $\tau_{\text{макс}}=0.9$  і  $0.8$  хв відповідно (див. рис. 2, б-е).

## Отримання водню

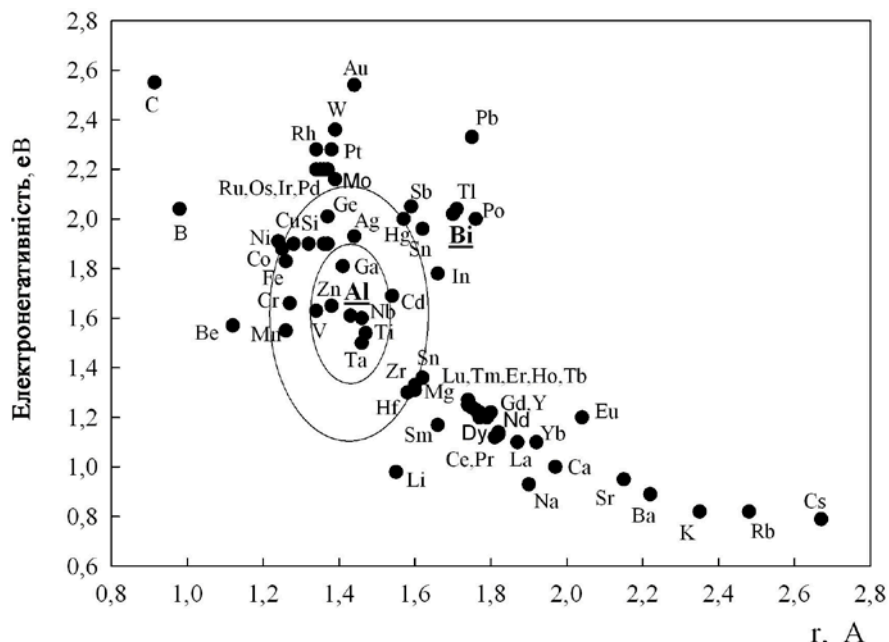


Рис. 3. Еліпси розчинності металів в алюмінії з утвором твердих розчинів (малий еліпс) і змішаних кристалів (великий еліпс). Метали, що розташовуються поза великим еліпсом утворюють розширюючі системи Al-Mi

Таблиця 1. Залежність максимальних швидкостей виділення водню  $v_{\text{макс}}^{H_2}$ , часу їх досягнення  $\tau_{\text{макс}}$ ; ефективних констант швидкості  $k_i$ ,  $\text{хв}^{-1}$ ; індукційного періоду  $\tau_i$ , від температури й значення енергії активації  $E_a$ , кДж/моль корозійного розчинення Al\* у воді

Кінетичні параметри	Температура $^{\circ}\text{C}$						$E_a$ , кДж/моль
	150	200	250	275	300	325	
Al 97.0% Ga 3.0%							
$v_{\text{макс}}^{H_2}$ , л/м <sup>2</sup> хв	148	258	631	843	984	1176	
$\tau_{\text{макс}}$ , хв	123	65	22	14	11	6	
$k_i$ , $\text{хв}^{-1}$	0.016	0.029	0.047	0.059	0.071	0.085	19.9
$\tau_i$ , хв	86	33	14	9	6	2	
Al 99.0% Bi 1.0%							
$v_{\text{макс}}^{H_2}$ , л/м <sup>2</sup> хв	CHУ <sup>1</sup>	CHУ	CHУ	348	1474	1870	
$\tau_{\text{макс}}$ , хв	CHУ	CHУ	CHУ	3.0	2.5	2.0	
$k_i$ , $\text{хв}^{-1}$	CHУ	CHУ	CHУ	0.1929	0.206	0.2163	6.3
$\tau_i$ , хв	CHУ	CHУ	CHУ	1.9	1.6	1.4	
Al 97.0% Bi 3.0%							
$v_{\text{макс}}^{H_2}$ , л/м <sup>2</sup> хв	CHУ	CHУ	CHУ	1898	2061	2188	
$\tau_{\text{макс}}$ , хв	CHУ	CHУ	CHУ	1.4	1.0	0.9	
$k_i$ , $\text{хв}^{-1}$	CHУ	CHУ	CHУ	1898	2061	2188	6.9
$\tau_i$ , хв	CHУ	CHУ	CHУ	1.4	1.0	0.9	
Al 95.0% Bi 5.0%							

## Отримання водню

$\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·хв	СНУ	СНУ	СНУ	1579	2083	2504	
$\tau_{\text{макс}}$ , хв	СНУ	СНУ	СНУ	1.7	0.9	1.0	
$k_i$ , хв <sup>-1</sup>	СНУ	СНУ	СНУ	0.306	0.404	0.498	24.7
$\tau_i$ , хв	СНУ	СНУ	СНУ	1.1	0.8	0.6	
Al 92.5% Bi 7.5%							
$\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·хв	СНУ	СНУ	1704	1881	2102	2300	
$\tau_{\text{макс}}$ , хв	СНУ	СНУ	1.7	1.4	0.9	0.8	
$k_i$ , хв <sup>-1</sup>	СНУ	СНУ	0.334	0.369	0.412	0.450	10.5
$\tau_i$ , хв	СНУ	СНУ	1.5	0.9	0.7	0.6	
Al 90.0% Bi 10.0%							
$\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·хв	СНУ	СНУ	1934	2093	2393	2594	
$\tau_{\text{макс}}$ , хв	СНУ	СНУ	1.6	1.1	0.8	0.6	
$k_i$ , хв <sup>-1</sup>	СНУ	СНУ	0.379	0.410	0.469	0.509	10.6
$\tau_i$ , хв	СНУ	СНУ	1.4	0.7	0.5	0.4	

СНУ<sup>1</sup> - сплав не активний.

Дані на рис. 2 ( б-е), свідчать про те, що швидкість взаємодії активованого вісмуту алюмінію з водою на початковому етапі реакції мала, потім збільшується, проходить через максимум і потім при повному розчиненні знижується до нуля – при 325 °С спостережуване повне розчинення алюмінію досягається за 8.0 (рис. 2, б) і 5.2 хв (рис. 2, е). Зі збільшенням температури максимум на кривих швидкостей виділення водню – час стає більш чітко вираженим і зміщується у бік меншого часу. Так, максимальна швидкість виділення водню ( $\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ ) при взаємодії алюмінієвого сплаву зі змістом вісмуту 7.5 % мас. з водою при температурі 250 °С становить  $\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2} = 1704$  л/м<sup>2</sup>·хв і досягає цього значення за 1.7 хв. При температурах 275; 300; 325 °С максимальна швидкість виділення водню становить 1881; 2102; 2300 л/м<sup>2</sup>·хв і досягає цього значення за 1.4; 0.9; 0.8 хв. При збільшенні вмісту вісмуту також спостерігається збільшення швидкості виділення водню. Так, максимальна швидкість виділення водню при 300 °С и вмісті вісмуту 7.5 % мас. становить  $\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2} = 2102$  л/м<sup>2</sup>·хв і досягає цього значення за 0.9 хв, а при вмісті вісмуту 10.0 % мас. максимальна швидкість виділення водню становить  $\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2} = 2393$  л/м<sup>2</sup>·хв і досягає цього значення за 0.8 хв.

Проведені дослідження показали, що сплави алюмінію з 1.0–10.0 % мас. вісмуту рис. 2 (б–е) і закристалізовані в не рівноважних умовах дійсно проявляють більшу реакційну здатність до води в порівнянні з алюміній-галієвих сплавом зі вмістом галію 3.0 % мас. Швидкість виділення водню зростає зі збільшенням температури. На рис. 2, ж-л представлені кінетичні криві взаємодії активованого алюмінію з водою в інтегральній формі – залежність ступені перетворення ( $\alpha$ ) від часу при різних значеннях



## Отримання водню

температур. З рис. 2, ж видно, що для Al-Ga –сплавів криві мають характерний для топохімічних реакцій S подібний хід. У випадку Al-Bi –сплавів, рис. 2, з-л, кінетичні криві взаємодії активованого алюмінію з водою мають менш чітко виражений S-образний хід внаслідок того, що сплави алюмінію з вісмутом негомогенні, через властивість алюмінію аж до температури 1050 °C утворювати з вісмутом сплави розшарування. Привертає увагу те, що  $\alpha$  досягає одиниці тем швидше, чим вище температура. Із залежності ступеня перетворення  $\alpha$  від часу  $\tau$  визначався період індукції процесу розчинення активованого алюмінію у воді. Так, період індукції ( $\tau_i$ ) для сплаву алюмінію з 3.0 % мас. галію при 150; 200; 250; 300 °C становить 86; 33; 14 і 6 хв відповідно. Для сплавів алюмінію зі вмістом 7.5 і 10.0 % мас. вісмуту період індукції  $\tau_i$  при 300 °C відповідно рівний 0.7 і 0.5 хв.

Залежності  $\lg 1/(1 - \alpha)$  від  $\tau$  хв для досліджених сплавів в області температур 250-325 °C наведені на рис. 2, м-з. Як видно, при досліджених температурах в області  $\lg 1/(1 - \alpha) \geq 0.1$  (що відповідає  $\alpha \cong 0.21$ ) кінетичні криві переходять у лінійну область. Нелінійна ділянка кривої, яка спостерігається при значеннях  $\alpha \leq 0.21$ , обумовлена індукційним періодом реакції. Лінійні ділянки кривих  $\lg 1/(1 - \alpha) - \tau$  рис. 2 ( м-з) були використані для розрахунку ефективних констант швидкостей реакції ( $k$ ) взаємодії сплавів Al-Ga і Al-Bi з водою з виділенням водню при різних температурах. Значення констант швидкості взаємодії алюмінію, активованого галієм і вісмутом, наведені в табл. 1.

Температурна залежність констант швидкості була використана для розрахунку ефективних енергій активації взаємодії активованого алюмінію з водою по рівнянню:

$$E_a = t g \alpha \cdot R \cdot 2.303 \cdot 4.184 \cdot 10^3, \text{ кДж/моль}, \quad (4)$$

де  $R$  - газова постійна, 1.987 кал/моль,  $t g \alpha$  - кутовий коефіцієнт експериментальних кривих у координатах  $\lg k_i - 1/T$ .

Отримані значення  $E_a$  наведені в табл. 1. Значення енергії активації реакції виділення водню з води активованим галієм алюмінію рівно 19.9 кДж/моль, а при активації вісмутом  $E_a=10.5-10.6$  кДж/моль, що свідчить про дифузійний контроль швидкості. З даних табл. 1 випливає, що константи швидкості реакції взаємодії активованого вісмутом алюмінію з водою мають більші значення, ніж алюмінію, активованого галієм. Ми вважаємо, що більш висока швидкість реакції виділення водню з води алюмінієм, активованим вісмутом, у порівнянні зі швидкістю виділення водню алюмінієм, активованим галієм, обумовлена фізико-хімічними властивостями вісмуту й галію в бінарних системах Al-Bi і Al-Ga, наприклад, залежить від розчинності компонентів у бінарних системах Al-Bi; Al-Ga у твердому стані. За

## Отримання водню

даними роботи [16] на розчинність компонентів у твердому стані впливає розмірний фактор і електронегативність, які досліджуються за допомогою “методу еліпсів” [16, 17]. На рис. 3 наведені побудовані нами два еліпси розчинності металів у твердому алюмінії з утворенням безперервних твердих розчинів у певному інтервалі сполук (малий еліпс) і обмежених твердих розчинів (великий еліпс). У малому еліпсі більша вісь рівна  $\pm 0.2$  одиниць електронегативності, а мала вісь відповідає різниці атомних радіусів розчинних металів і відповідає  $\pm 8\%$ . Як видно, у малий еліпс входять такі метали, як Ga, Zn, Nb, Ti, Ta і V. Ці метали в бінарній системі Al–Mi повинні утворювати тверді розчини в широкому інтервалі сполук. Дійсно, як показав аналіз будов діаграм стану [18-22], компоненти, що входять у малий еліпс – Ga, Zn, Nb, Ti, Ta V, утворюють із алюмінієм широкі області твердих розчинів. Компоненти алюмінієвих подвійних сплавів, що входять у великий еліпс (Cd, Ag, Ge, Si, Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn) схильні до утворення обмежених твердих розчинів (%ат.) Cd 0.108; Co 0.009; Cr 0.40; Cu 2.480; Fe 0.003; Ge 2.800; Mn 0.621; Si 1.500 і ін.

У цьому випадку більша вісь еліпса рівна  $\pm 0.4$  електронегативності, а мала вісь відповідає різниці атомних радіусів ( $\Delta r_i = \pm 15\%$ ). Дійсно, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Si, Ge, Li, Ag, Cd утворюють обмежені області твердих розчинів. Багато з наведених металів проявляють високу спорідненість до алюмінію й утворюють інтерметаліди наступного складу:  $MnAl_5$ ,  $MnAl_4$ ,  $MnAl_3$ ,  $CrAl_7$ ,  $Cr_2Al_{11}$ ,  $CrAl_4$ ,  $CrAl_3$ ,  $Cr_2Al_9$ ,  $Cr_5Al_8$ ,  $FeAl_2$ ,  $Fe_2Al_5$ ,  $FeAl_3$ ,  $Co_2Al_9$ ,  $Co_2Al_5$ ,  $CoAl$ ,  $NiAl_3$ ,  $Ni_2Al_3$ ,  $NiAl$ ,  $Ni_3Al$ , а Si, Ge, Cd утворюють із алюмінієм евтектики й області з малою розчинністю у твердому алюмінії (1.59; 2.8, 0.1 % ат. відповідно).

Багато з металів, розташованих за межами великого еліпса, мають високу реакційну здатність до алюмінію й утворюють інтерметаліди, наприклад,  $MoAl_5$ ,  $MoAl_3$ ,  $MoAl_2$ ,  $VA_3$ ,  $V_5Al_8$ ,  $PrAl_4$ ,  $PrAl_2$ ,  $PrAl$ ,  $Pr_3Al_2$ ,  $UAl_4$ ,  $UAl_3$ ,  $UAl_2$ ,  $WAl_{12}$ ,  $WAl_5$ ,  $WAl_4$ ,  $ThAl_3$ ,  $Th_2Al_3$ ,  $Th_3Al_2$ ,  $Th_2Al$  і ін., що свідчить про практично незначну розчинність у твердому алюмінії. Ряд металів, розташованих за межею великого еліпса, утворює системи розшарування, а також системи з незначною розчинністю у твердому й рідкому алюмінії ( $\leq 0.1 \pm 0.001$  % ат.). До таких алюмінієвих сплавів можна віднести  $Bi-Al$ ,  $In-Al$ ,  $Tl-Al$ ,  $Pb-Al$  і ін. [18-20]. Таким чином, метали з електронегативністю більше 2.12 eV і  $r_i > 1.65 \text{ \AA}$  див (рис. 3) проявляють високу спорідненість до алюмінію й утворюють із ним інтерметаліди, часто іонного типу.

Метали з електродним потенціалом, більш електропозитивним стосовно алюмінію й більш міцною кристалічною гаткою, ніж в алюмінію, утворюють розшаровуючі системи  $M_i-Al$ . Такі системи не утворюють твердих розчинів з алюмінієм, сплави, отримані на їхній основі у вигляді наноструктурованих алюміній

## Отримання водню

утримуючих часток, мають високу реакційну здатність до води, кисню повітря й досить перспективні для використання їх у якості ЕАР.

Експериментально встановлено, що при великій відмінності у величинах атомних радіусів, що перевищують приблизно 14-15%, потрібна більша енергія для проникнення більшого атома металу в кристалічну решітку основи і її викривлення, що приводить до обмеженої взаємної розчинності металів у твердому стані [17]. Атомні радіуси алюмінію, галію й вісмуту при координаційному числі, рівному 12 становлять 1.43; 1.41 і 1.70 Å, а електронегативність за Полінгом цих металів відповідно рівна 1.61; 1.81 і 2.02 eВ.

Особливістю вісмуту й галію є те, що при затвердінні цих металів їх об'єм збільшується. Так, при затвердінні розплавленого вісмуту його об'єм збільшується більш, ніж на 3 %, що пояснюється утворенням ковалентних зв'язків у кристалічному вісмуті й зникненням їх у розплавленому [21]. Щільність вісмуту при 20; 271 (т. плавл.), і 365 °С відповідно рівна 9.8; 10.04 і 9.95 г/см<sup>3</sup>. Залежність щільності рідкого вісмуту від температури в інтервалі 400-800 °С описується рівнянням:

$$d = 10.3940 - 1.2361 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (5)$$

Встановлено, що металевий галій у твердому стані має ковалентні зв'язки, тому прийнято вважати, що структура його є молекулярної [22]. Об'єм галію при кристалізації збільшується трохи більше, ніж вісмуту – на 3.2%. Щільність твердого галію при 29.65 °С рівна 5.9037 г/см, а рідкого при 29.8 і 32.88 °С і становить відповідно 6.0948 і 6.0930 г/см<sup>3</sup>. Поверхневий натяг галію при 30-520 °С рівно 714 мН/м, алюмінію при 700 °С – 871 мН/м, а сплаву Al–Ga при  $C_{Ga}$ , рівної 0.01 і 0.03 мас. %, знижується відповідно до 830 і 740 мН/м [23]. Збільшення концентрації галію в сплаві Al–Ga впливає на поверхневий натяг рідкого сплаву алюмінію відповідно до рівняння [23]:

$$\sigma_{Al-Ga} = 862 + 2.34 C_{Ga}, \quad (6)$$

де  $C_{Ga}$  – зміст Ga в % ( по масі). Тому основний внесок у збільшення реакційної здатності алюмінію до води вносить деформаційна складова, яка приводить через зміну об'єму атомів металу-активатора галію або вісмуту при охолодженні до розтріскування об'ємної макроструктури сплавів Al–Ga або Al–Bi. При цьому важливу роль при кристалізації термозалежних об'ємів атомів Bi і Ga відіграє й поверхневий натяг сплавів у бінарних системах Al–Ga і Al–Bi.

## Отримання водню

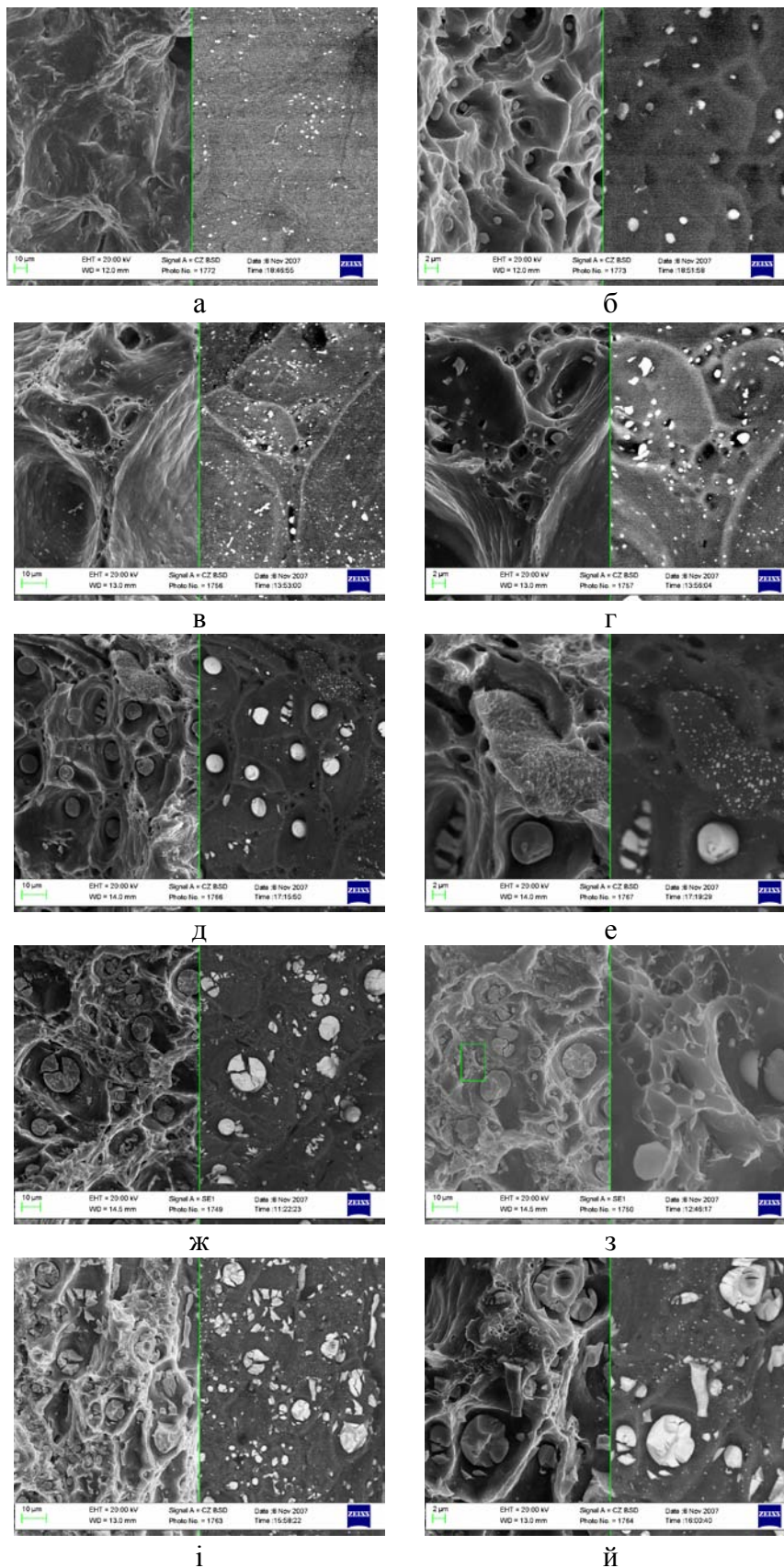


Рис. 4. Мікроструктура свіжих зламів алюмінію, активованого добавками 1.0 (а, б), 3.0 (в, г), 5.0 (д, е), 7.5 (ж, з) і 10.0 % мас. (і, й) вісмуту, у вторинні (SEI) і відбитих (BES) електронах при збільшенні в 1000 крат (а, в, д, ж, і) і 10000 крат (б, г, е, з, й)

## Отримання водню

На рис. 4 наведена мікроструктура свіжого зламу ЕАР на основі алюмінію, активованого вісмутом, знята на мікроскопі ZEISS EVO 50XVP, з використанням низькоенергетичних (НЭ) SEI і високоенергетичних (BES) електронів. На рис. 3 і 4 чітко видні білі фази, що є наночастинками вісмуту (100-300 нм) і нанокластерами (1-1.5 мкм), що складаються із 5-12 наночасток вісмуту. Також на рис. 3 і 4 чітко видно білі (8-11 мкм) фази, які являють собою глобули, збагачені вісмутом.

Кількісна сполука глобул і нанокластерів, виявлених на поверхні свіжого зламу Al–Bi сплаву, аналізували методом рентгеноспектрального (INCO 450) аналізу при збільшенні в 1000-1300 крат (з дозволом 8-9 мкм.). Дані кількісного аналізу глобул і нанокластерів наведені в табл. 2. З даних аналізу видно, що глобули, (крапки аналізу наведені на рис. 6, з), 1, 2 і 3 містять 88.75; 92.29 і 84.58; % мас. вісмуту й тільки 11.25; 7.71 і 15.42 % мас. алюмінію відповідно. Отже, система Al–Bi закристалізована з досить високою швидкістю, є нерівноважною й неоднорідною. Про це також свідчать дані рис. 5, а-д і табл. 2 для сплавів, що містять 1.0 і 10.0 % мас. вісмуту.

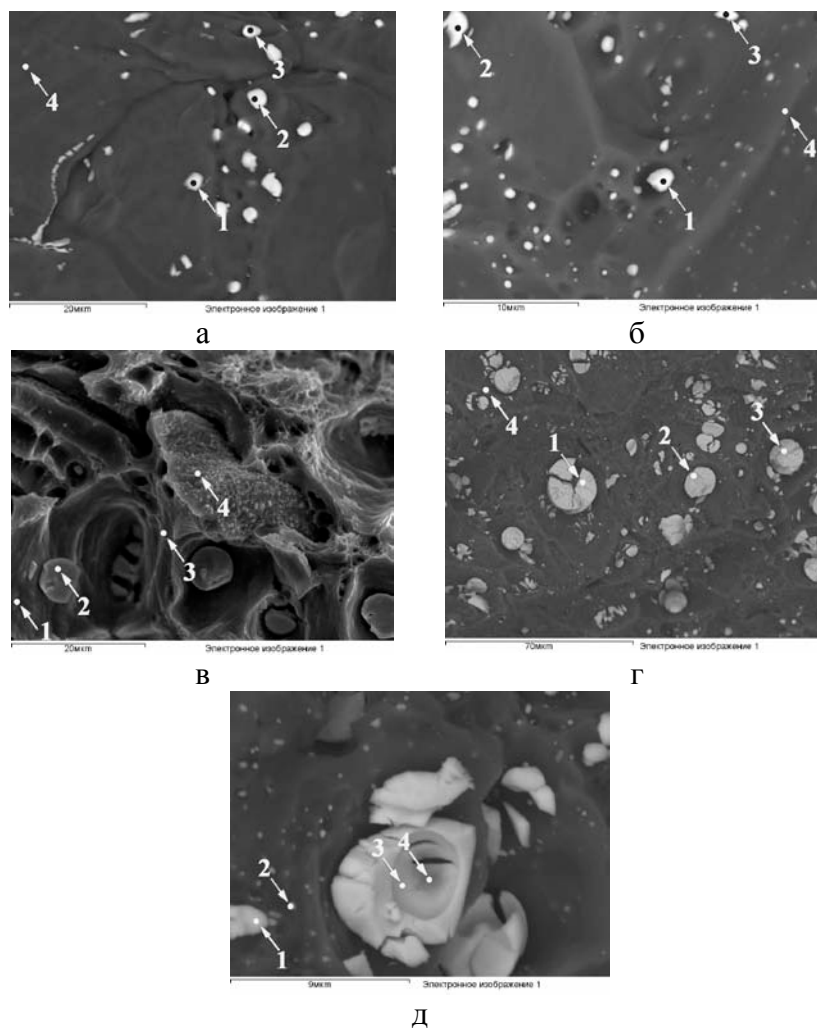


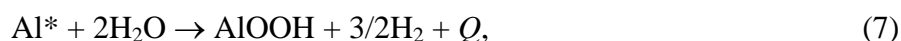
Рис. 5. Крапки на поверхні свіжого зламу алюмінію, активованого добавками 1.0 (а), 3.0 (б), 5.0 (в) 7.5 (г) і 10.0 % мас. (д) вісмуту, для яких виконаний елементний аналіз методом рентгеноспектрального (INCA 450)

## Отримання водню

**Таблиця 2. Елементний склад отриманий методом рентгеноспектрального (INCA 450) аналізу для крапок на поверхні свіжого зламу алюмінію, активованого добавками 7.5 і 10.0 % мас. вісмуту**

Спектр	Al	Bi	Сума
Al 99.0%–Bi 1.0%; крапки зазначені на (рис. 5, а)			
Спектр 1	40.60	59.40	100.00
Спектр 2	17.07	82.94	100.00
Спектр 3	16.51	83.94	100.00
Спектр 4	100.00	0.00	100.00
Al 97.0%–Bi 3.0%; крапки зазначені на (рис. 5, б)			
Спектр 1	23.42	76.59	100.00
Спектр 2	29.12	70.88	100.00
Спектр 3	78.95	21.05	100.00
Спектр 4	89.90	10.11	100.00
Al 95.0%–Bi 5.0%; крапки зазначені на (рис. 5, в)			
Спектр 1	90.63	9.37	100.00
Спектр 2	7.57	92.44	100.00
Спектр 3	96.05	3.95	100.00
Спектр 4	63.36	36.64	100.00
Al 92.5% Bi 7.5%, крапки зазначено на (рис. 5, г)			
Спектр 1	11.25	88.75	100.00
Спектр 2	7.71	92.29	100.00
Спектр 3	15.42	84.58	100.00
Спектр 4	78.63	21.37	100.00
Al 90.0% Bi 10.0%, крапки зазначено на (рис. 5, д)			
Спектр 1	65.11	34.90	100.00
Спектр 2	10.15	89.86	100.00
Спектр 3	94.21	5.79	100.00
Спектр 4	98.11	1.89	100.00

Сигмовидний хід кінетичних кривих характерний для протікання топомічних реакцій з утворенням і ростом зародків твердої фази кінцевого продукту реакції, на границі поділу фаз сплав–розчин, наприклад, беміта за реакцією:



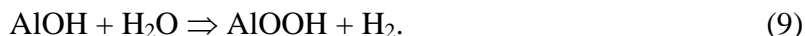
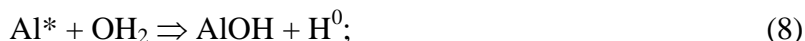
де  $Q$  - тепловий ефект реакції утворення беміту (7) і газоподібного водню ( $Q = -\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = (-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} \text{AlOOH}) - 2 \cdot (-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}) = (-1000) - 2 \cdot (-285.83) = 428.34 \text{ кДж}$ )

Екзотермічний ефект реакції (7) обумовлений тим, що ентальпія утворення AlOOH ( $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = -1000 \text{ кДж/моль}$ ) значно більш негативна (менше)  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  води – 285.83 кДж/моль і, отже, при протіканні реакції (7) спостерігається виділення теплоти, що відповідає  $Q = 1398.34 \text{ кДж}$  при розчиненні двох молів активованого алюмінію

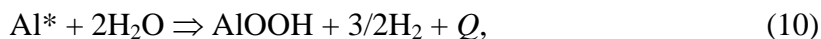
## Отримання водню

( $2 \cdot 26.9815 \text{ г} = 53.9630 \text{ г Al}^*$ ). Тому розчинення у воді ЕАР на основі алюмінію є самопідтримуючою енергетичною реакцією.

Механізм корозійного розчинення алюмінію, активованого вісмутом (або галієм) при контакті з водою, можна представити у вигляді наступної сукупності реакцій:



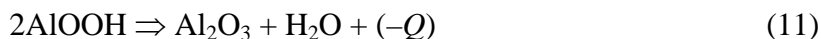
Протікання реакції окиснення активованого алюмінію  $\text{Al}^*$  (8) і супутньої окисно-відновної реакції (9) приводило до сумарної реакції:



де  $Q$  – тепловий ефект реакції корозійного розчинення одного моля активованого алюмінію ( $\text{Al}^*$ ) у воді з утвором беміта й виділенням водню.

Слід зазначити, що корозійна стійкість алюмінію обумовлена захисними властивостями нанорозмірної по товщині оксидної плівки, яка виникає на свіжій поверхні металевого алюмінію за малі частки секунди (приблизно за  $10^{-5}$  с) і досягає товщини приблизно  $10 \text{ \AA}$  «за лічені секунди» [24].

Беміт що утворюється на поверхні алюмінію схильний до ендотермічної реакції зневоднювання



де  $-Q$  - ендотермічний ефект реакції (9), рівний  $-Q = 8.17 \text{ кДж/моль}$ , що поглинається з навколишнього середовища.

Слід зазначити, що гетерогенний розподіл вісмуту в глобулах, кластерах і наноструктурованих частках приводить до утворення величезного числа наноструктурованих гальванічних елементів.

При цьому, оскільки алюміній ( $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0}^0 = -1,662 \text{ В}$ ) і галій ( $E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^0}^0 = -0,560 \text{ В}$ ) мають електронегативні стандартні електродні потенціали, а вісмут ( $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0}^0 = 0,200 \text{ В}$ ) має електропозитивний потенціал, то є.р.с. гальванічних елементів (ГЭ). Al–Ga і Al–Bi сильно різняться між собою. У системі Al–Ga є.р.с. ГЭ  $\Delta E = -0.560 - (-1.662) = 1.10 \text{ В}$  має менше значення, ніж гальванічні елементи в системі Al–Bi, є.р.с. яких рівна  $\Delta E = 0.200 - (-1.662) = 1.862 \text{ В}$ . Цим, поряд з вище наведеними факторами, також пояснюється більша ефективність вісмуту як активатора реакційної здатності алюмінію в реакції виділення водню з води в порівнянні з галієм.

Трикомпонентні енергоакумуючі речовини

Виходячи з фізико-хімічних властивостей ЕАР на основі Al-Bi можна припустити, що введення третього компонента - електронегативного металу магнію з одержанням трикомпонентного ЕАР складу Al-Mg-Bi, приведе до утворення високореакційного сплаву з високим значенням е.р.с гальванічного елемента, і як наслідок, до збільшення швидкості корозійного розчинення Al і Mg і виділення водню з води. Кінетичні криві корозійного розчинення Al і Mg із трикомпонентного ЕАР у воді з виділенням водню при температурах 225–325 °С наведених на рис. 6.

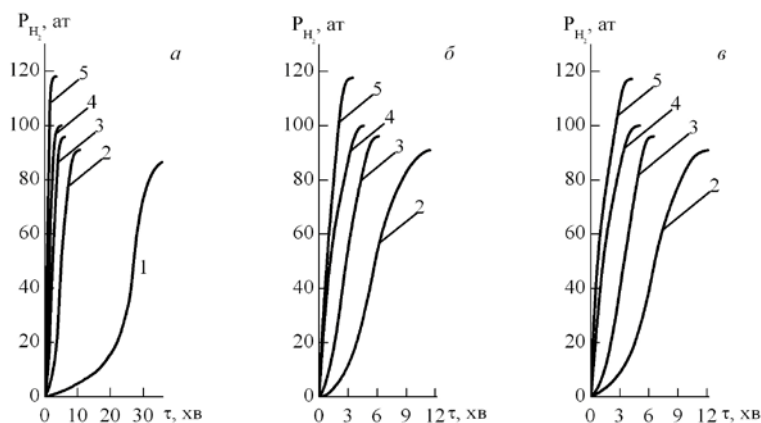


Рис. 6. Криві росту тиску в реакторі внаслідок виділення водню з води алюмінієм, активованим вісмутом 3.0 % мас. і магнієм 1.5 % мас. (а); вісмутом 3.0 % мас. і магнієм 3.0 % мас. (б); вісмутом 3.0 % мас. і магнієм 5.0 % мас. (в); при температурах: 2 - 225; 3 - 250; 4 - 275; 5 - 300; 6 - 325

Як видно з даних рис. 6, кінетичні криві  $p$ - $\tau$  при досліджуваних температурах мають чітко виражений сигмовидний хід, характерний для топохімічних реакцій, що протікають із утворенням і ростом зародків фази твердого продукту реакції – беміту (AlOOH) при розчиненні активованого алюмінію й гідроксида магнію  $Mg(OH)_2$  при розчиненні магнію потрійної системи Al–Mg–Bi [25]. У бінарній системі Al–Mg компоненти утворюють два інтерметаліди – інконгруентно, що плавиться при 451 °С інтерметалід  $Al_3Mg_2$ , що та конгруентно плавкий при 462 °С інтерметалід  $Al_{12}Mg_{17}$  [26]. У системі Mg–Bi компоненти утворюють, конгруентно плавкий при 821 °С інтерметалід  $Mg_3Bi_2$  [26]. Виходячи із принципів, розвинених в [27, 28] впливає, що в металевих системах зі сполуками, що конгруентно плавляться, утворюються слабкодисоційовані інтерметаліди, стійкі в рідкій фазі розплавів вище кривої ліквідусу. У нашому випадку такою сполукою є інтерметалід  $Mg_3Bi_2$ .



## Отримання водню

Аналіз сполуки потрійного сплаву зі змістом алюмінію 67 мас. % вісмуту 3.0 мас. % і магнію 30.0 мас. % проводили за допомогою дифрактометра (ДРОН-3 Сука з Ni- фільтром) в інтервалі  $2\theta = 10 - 80^\circ$ . Піки на дифрактограмі рис. 7 а згідно з літературними даними [29-31] при 38.5; 44.7; 65.1; 78.2 і 82.4  $2\theta$  відносяться до алюмінію (Al), а піки при 21.9; 24.0; 25.0; 32.8; 36.3; 42.8; 45.8; 46.5; 51.3; 58.8; 61.8; 64.2; 67.3; 68.4; 70.0 і 72.7  $2\theta$  відносяться до інтерметаліду вісмуту й магнію  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$ , а піки при 31.5; 36.0; 38.62; 39.7; 40.9; 41.2; 41.9; 61.9; 61.9; 65.4 і 65.7  $2\theta$  відносяться до інтерметаліду алюмінію й магнію  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$

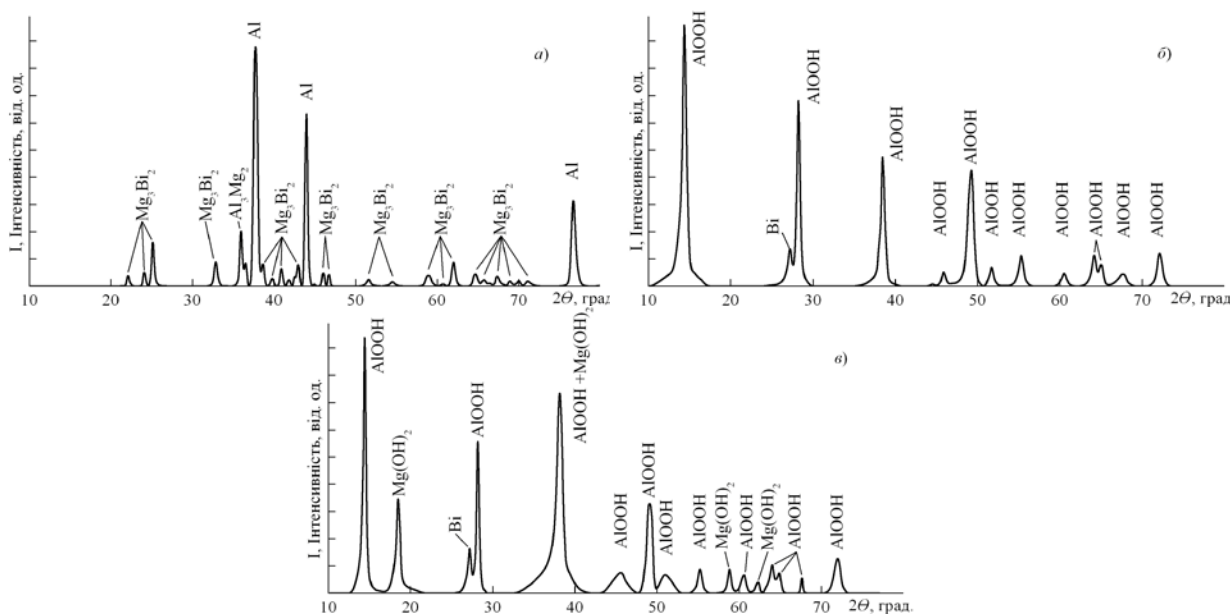


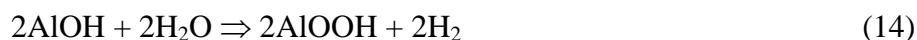
Рис. 7. Дифрактограми для сплаву зі змістом алюмінію 67 мас. % вісмуту 3.0 мас. % і магнію 30.0 мас. % (а), продуктів взаємодії з водою алюмінію й магнію 3.0 мас. %, активованих вісмутом 1.5 мас. % (б), а також алюмінію й магнію 30.0 мас. %, активованих вісмутом 3.0 мас. % (в)

Як випливає із даних [26], у системі Mg–Bi, при сполуках використаних нами, спостерігається дуже низька активність як магнію ( $a_{\text{Mg}} = 1.1 \cdot 10^{-5}$  при 0.05 мол. частці Mg), так і вісмуту ( $a_{\text{Bi}} = 2.1 \cdot 10^{-4}$  при 0.05 мол. частці Bi і  $700^\circ\text{C}$ ), однак швидкість виділення водню трикомпонентним ЕАР Al-Mg-Bi практично у два рази вище в порівнянні із двокомпонентним ЕАР Al-Bi.

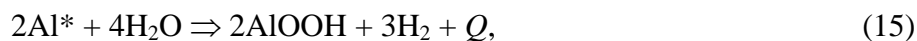
На рис. 7 б наведена дифрактограма продуктів взаємодії алюмінію, активованого вісмутом 3.0 мас. %, з водою. Аналіз дифрактограми (рис. 7 б) показав, що продукти взаємодії активованого алюмінію з водою складаються з беміта й мікродисперсного вісмуту. Про це свідчать піки при 14.8; 28.2; 38.4; 46.1; 49.2; 51.8 55.3; 60.8; 60.2; 68.8; і 72.3  $2\theta$ , які відносяться до беміту[32], і пік при 27.3  $2\theta$ , що відноситься до вісмуту [33].

## Отримання водню

Взаємодія активованого алюмінію з водою з виділенням водню відбувається по наступних екзотермічних реакціях:

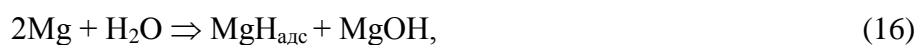


с сумарною реакцією

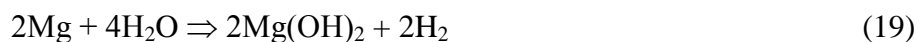


де  $Q$  – тепловий ефект реакції корозійного розчинення активованого алюмінію ( $\text{Al}^*$ ) у воді з утворенням беміта. Екзотермічний ефект реакції (15) обумовлений тим, як відзначалося вище, що ентальпія утворення  $\text{AlOOH}$  ( $\Delta H_{\text{обр}}^\circ = -1000$  кДж/моль) [34] значно менше  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  води ( $\Delta H_{\text{обр}}^\circ = -285.83$  кДж/моль) і, отже, при протіканні реакції (15) спостерігається виділення теплоти, що відповідає  $Q = 856.68$  кДж.

Високу реакційну здатність до води проявляє й магній, активно взаємодіючий з вісмутом у бінарній системі  $\text{Mg}-\text{Bi}$  [35] і в потрійній системі  $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Bi}$ , [36] з утворенням інтерметалідів. Так, співвіднесення піків дифрактограми продуктів взаємодії сплаву алюмінію 67.0 мас. % магнію 30.0 мас. % і вісмуту 3 мас. %, з водою рис. 7 в, показало що, при взаємодії алюмінію й магнію, активованих 3 мас. % вісмутом утворюється беміт ( $\text{AlOOH}$ ) [32], мікродисперсний металевий вісмут [33], продуктом взаємодії активованого магнію з водою є гідроокис магнію [37]. Про утворення гідроксиду магнію свідчить пік при  $18.7 \text{ 2}\theta$ , а також спостерігається підвищена інтенсивність піка при  $38.4 \text{ 2}\theta$ , оскільки й беміт і гідроокис магнію дають пік при  $38.4 \text{ 2}\theta$  і на дифрактограмі спостерігається їхня сумарна інтенсивність. Магній взаємодіє з водою при досліджуваних температурах по наступному механізму послідовних реакцій:



с сумарною реакцією



При помірних температурах ( $25-150$  °C), як впливає из даних [38], магній може взаємодіяти з водою, а також з воднем при катодному процесі з утворенням гідриду  $\text{MgH}_2$ . Тому можливий механізм виділення водню з води ЕАР на основі алюмінію й магнію за участю в хімічних реакціях корозійного розчинення як дигідриду магнію  $\text{MgH}_2$ , так і моногідрида  $\text{MgH}$ .

## Отримання водню

Екзотермічний ефект сумарної реакції (19) виділення водню в процесі корозійного розчинення магнію у воді, рівний, враховуючи, що  $Q = -\Delta H_{обр}^{\circ}$ , одержимо  $Q = (\Delta H_{обр Mg(OH)_2}^{\circ} - 2\Delta H_{обр H_2O}^{\circ}) = -925 - (2 \cdot -285.34) = 354.32$  кДж [34]. Отже, сумарний екзотермічний ефект  $Q_i$  при корозійному розчиненні ЕАР на основі сплавів Al–Mg–Bi при вмісті алюмінію 95.5, 94.0 і 92.0 % мас. і відповідно магнію 1.5, 3.0 і 5.0 становить 823.44, 815.91 і 802.86 кДж. Тому реакція корозійного розчинення ЕАР у воді з виділенням водню є самопідтримуючою екзотермічною реакцією, що протікає з високою швидкістю. Причому, оскільки тепловий ефект реакції корозійного розчинення металів складових ЕАР – алюмінію й магнію різний ( $Q_{Mg(OH)_2} \ll Q_{Al_2O_3}$ ), те зі збільшенням частки магнію в сплаві сумарний тепловий ефект реакцій (15) і (19) зменшується, що приводить до зниження швидкості виділення водню (див. табл. 3).

**Таблиця 3. Залежність максимальних швидкостей виділення водню  $v_{\max}^{H_2}$ , л/м<sup>2</sup>·хв.; часу їх досягнення ( $\tau_{\max}$ ), хв.; ефективних констант швидкості,  $k_1$ , хв<sup>-1</sup>; індукційного періоду ( $\tau_i$ ), хв; від температури. Значення енергії активації  $E_a$  (кДж/моль) і теплоти розчинення  $Q$ , кДж корозійного розчинення Al\* у воді**

Кінетичні параметри	Температура °С					Q, кДж	E <sub>a</sub> , кДж/моль
	225	250	275	300	325		
Al 95.5%–Bi 3.0%–Mg 1.5%							
$v_{\max}^{H_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·хв.	561	1170	1674	2735	4033	794.79	19.5
$\tau_{\max}$ , хв.	27	4.5	1.8	0	0		
$k_1$ мін <sup>-1</sup>	0.153	0.197	0.247	0.281	0.341		
$\tau_i$ хв.	24.7	3.3	1.0	ОТС <sup>1*</sup>	ОТС		
Al 94.0%–Bi 3.0%–Mg 3.0%							
$v_{\max}^{H_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·хв.	СНУ <sup>2*</sup>	903	1244	2597	3215	787.71	15.4
$\tau_{\max}$ , хв.	СНУ	5.7	2.5	0	0		
$k_1$ хв <sup>-1</sup>	СНУ	0.189	0.228	0.262	0.295		
$\tau_i$ хв.	СНУ	3.9	1.4	ОТС	ОТС		
Al 92.0%–Bi 3.0%–Mg 5.0%							
$v_{\max}^{H_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·хв.	СНУ	834	1089	2346	3196	778.26	14.8
$\tau_{\max}$ , хв.	СНУ	6.7	3.2	0	0		
$k_1$ хв <sup>-1</sup>	СНУ	0.179	0.202	0.242	0.271		
$\tau_i$ хв.	СНУ	4.7	1.9	ОТС	ОТС		

ОТС<sup>1\*</sup> - Відсутній. СНУ<sup>2\*</sup> - Сплав не активний.

## Отримання водню

Швидкість виділення водню ( $V_{H_2}$ ) при взаємодії з водою алюмінію й магнію, активованих вісмутом, визначали з кінетичних кривих тиску водню, наведених на рис. 6. Значення тиску водню в реакторі перераховували на молярні об'єми ( $p_{H_2} \rightarrow V_{H_2}$ ) відповідно до рівняння (3).

Отримані кінетичні криві  $\Delta V_0/(S \cdot \Delta \tau) - \tau$  наведені на рис. 8 а-в.

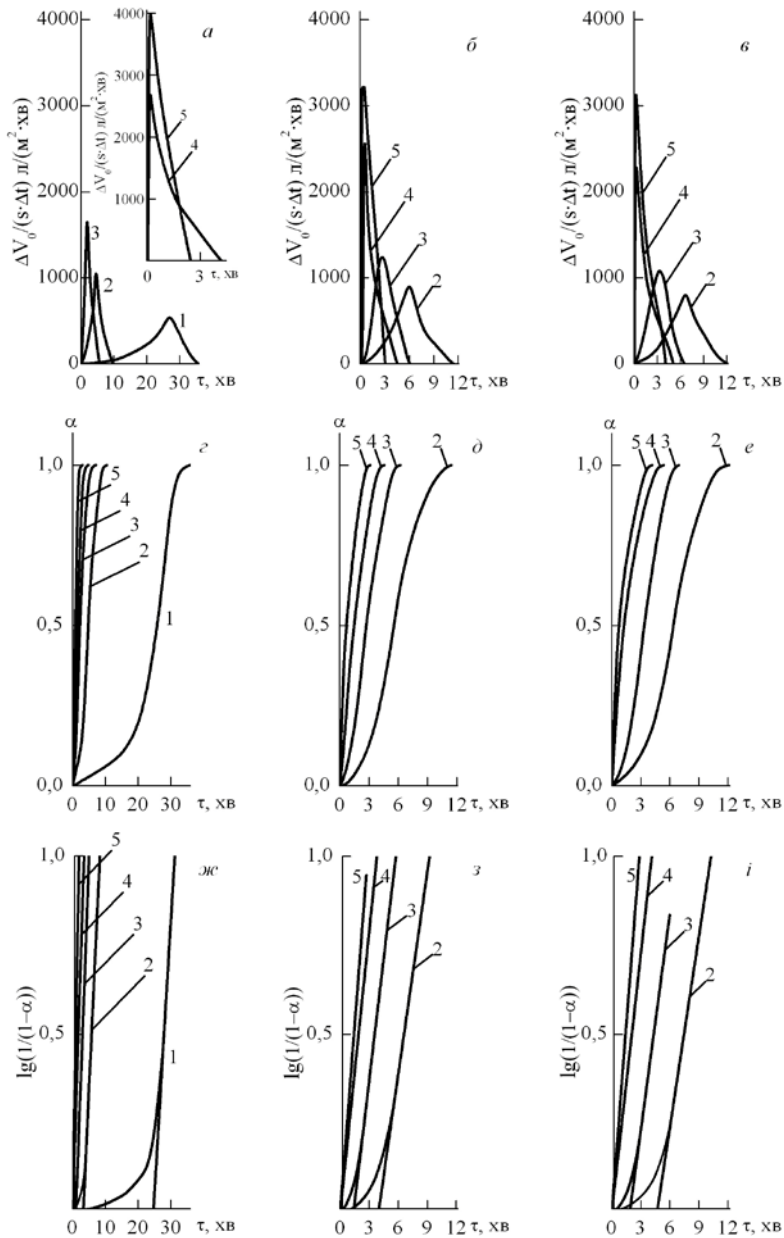


Рис. 8. Залежності швидкості виділення водню  $\Delta V_0/(s \cdot \Delta t)$  від часу (а-в), ступені перетворення алюмінію ( $\alpha$ ) від часу (г-е),  $\lg 1/(1-\alpha)$  від часу (ж-і) при взаємодії алюмінію й магнію 1.5 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (а,г,ж), алюмінію й магнію 3.0 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (б,д,з), алюмінію й магнію 5.0 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (в,е,і) при температурах: 2 - 225; 3 - 250; 4 - 275; 5 - 300; 6 - 325

## Отримання водню

Як видно, кінетичні криві  $\Delta V_0/(S \cdot \Delta t)$  мають сигмовидну форму на початковій стадії й проходять через максимум. Визначальним фактором, що впливає на характер кінетичних кривих взаємодії активованого алюмінію й магнію з водою, є температура. Так, при низьких температурах протікає реакція рівномірного розчинення торців гнізд мікрокристалів і нанокристалів поверхні алюмінію з утворенням плівки беміта  $\text{AlOOH}$ , а при взаємодії наночастинок і мікрочастинок, збагачених магнієм поверхні магнію утворюється гідроксид магнію  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  по реакціях (12–15) і (16–19), що також утрудняє доступ, води й відвід газоподібного продукту реакції – водню від реакційної поверхні і, як наслідок, проявляється у вигляді періоду індукції, що приводить до малих швидкостях виділення водню: криві 2-4 на рис. 6 і 8. Причому, максимальна швидкість виділення водню при взаємодії ЕАР на основі алюмінію (95.5 %) і магнію (1.5 % мас.) з водою при 225, 250 і 275 °С активованих 3.0 мас. % вісмуту становить тільки 561; 1170 і 1674 л/(м<sup>2</sup>·хв) і досягає цих значень за 27; 4.0 і 1.8 хв відповідно. Дані значення й значення швидкостей виділення водню для інших сполук ЕАР наведено в таблиці 3. Для визначення періоду індукції ( $\tau_i$ ) розраховували ступінь перетворення активованого алюмінію ( $\alpha \text{Al}^*$ ) у реакції виділення водню з води. Ступінь перетворення визначали з відношення водню, що фактично виділився, у теперішній момент часу до кінцевого значення. Період індукції реакції визначали шляхом побудови кривих у координатах  $\alpha \text{Al}^* - \tau$  і проведення дотичної в крапці перегину сигмовидної кривої. Отримані залежності  $\alpha_i$  від  $\tau$  наведені на рис. 8 г-е. Видно, що ступінь перетворення  $\alpha_i$  є функцією температури. Причому, ступінь перетворення досягає одиниці тим швидше, чим вище температура. Так, період індукції при взаємодії алюмінію й 1.5 мас. % магнію активованих 3.0 мас. % вісмутом з водою при 225; 250 і 275 °С становить 24.7; 3.3 і 1.0 хв. див. табл. 3.

При температурах 300 і 325 °С реакція розчинення активованих алюмінію й магнію протікає зі значно більшою швидкістю на поверхні розділу зерен нано- і мікрокристалів, збагачених добавками металу-активатора вісмуту, концентрація якого перевищує об'ємну, внаслідок малих коефіцієнтів розподілу вісмуту ( $K_{\text{Al-Bi}} = 0.37$ ) і магнію ( $K_{\text{Al-Mg}} = 0.97$ ) в алюмінії й магнії. Тому при температурах 300 і 325 °С спостерігається більш різке збільшення швидкості виділення водню. У цьому випадку за рахунок бурхливого виділення водню на поверхні сплаву алюмінію з магнієм не встигає утворюватися суцільна плівка беміта  $\text{AlOOH}$  (зривається потоком водню) і гідроксида магнію  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , які утруднюють доступ реагенту – води (криві 5 і 6 на рис. 6 і 8) до реакційної поверхні сплаву Al–Mg–Bi. Максимальна швидкість виділення водню при взаємодії з водою при 300 і 325 °С алюмінію з 1.5 % мас. магнію,

## Отримання водню

активованих 3.0 % мас. вісмуту становить 2735 і 4033 л/(м<sup>2</sup>·хв). Причому, у цьому випадку максимальна швидкість виділення водню проявляється вже на початку реакції взаємодії сплаву з водою (див. табл. 3), а при температурах 300-325 °С зникає період індукції (див. рис. 8 г-е й табл. 3).

Константи швидкості реакції розчинення Al\* у воді  $k_1^*$  розраховували по відомому рівнянню першого порядку для гетерогенної реакції:

$$\ln[1/(1-\alpha)] = k_1^* \cdot \tau, - C \quad (20)$$

де  $k_1^*$  - ефективна константа швидкості гетерогенної реакції розчинення, активованих Al\* і Mg у воді;  $\tau$  - час (хв);  $C$  – постійна інтегрування.

На рис. 8 ж-і наведені експериментальні дані в координатах  $\ln 1/(1-\alpha) - \tau$  взаємодії з водою алюмінію й магнію (1.5-5.0 мас. %), активованих 3.0 мас. % вісмуту. При температурах 300-325°C хід кривих  $\ln 1/(1-\alpha) - \tau$  лінійний (криві 5; 6 на рис. 8 ж-і), а при температурах 225-275 °С в області  $\ln 1/(1-\alpha) \leq 0.10$  (що відповідає  $\alpha \leq 0.20$ ) кінетичні криві не відповідають лінійності (криві 2-4 на рис. 8 ж-і). Нелінійна ділянка кривої, яка спостерігається при значеннях  $\alpha \leq 0.20$ , обумовлена індукційним періодом реакції. Лінійні ділянки кривих  $\ln 1/(1-\alpha) - \tau$  були використані для розрахунку ефективних констант швидкості реакції  $k_1^*$  взаємодії сплавів Al-Mg-Bi з водою з виділенням водню. Значення констант швидкості взаємодії алюмінію й магнію, активованих вісмутом з утворенням потрійної системи Al-Mg-Bi також наведено в таблиці 3.

Температурна залежність констант швидкості була використана для розрахунку ефективних енергій активації реакції взаємодії, активованих алюмінію й магнію з водою по рівнянню:

$$E_a = \operatorname{tg} \alpha \cdot R \cdot 2.303 \cdot 4.184 \cdot 10^3, \text{ кДж/моль}, \quad (21)$$

де  $R$  - газова постійна, рівна 1.987 кал/моль,  $\operatorname{tg} \alpha$  - кутовий коефіцієнт експериментальних кривих у координатах  $\ln ki - 1/T$ . 4.184 - коефіцієнт перерахування калорії в Джоулі.

Отримані значення  $E_a$ , наведено в таблиці 3. Значення енергії активації реакції виділення водню з води алюмінієм і магнієм (3 % мас.), активованих вісмутом (3 % мас.) становить  $E_a=14.8-19.5$  кДж/моль, що свідчить про дифузійний контроль швидкості виділення водню з води.

Дослідження показали, що максимальну активність до води й протіканню, наприклад, реакцій (15) і (19), проявляють алюмінієві сплави з наноструктурованою поверхнею й нанооб'ємною структурою сплавів, ЕАР що утворюються. На рис. 9 наведені мікроструктури свіжого зламу сплавів ЕАР на основі алюмінію й магнію,

## Отримання водню

активованих вісмутом, зняті на растровому електронному мікроскопі JSM6490 LV (Японія), у режимі одержання зображення від датчика вторинних (SEI) і відбитих (BES) електронів.

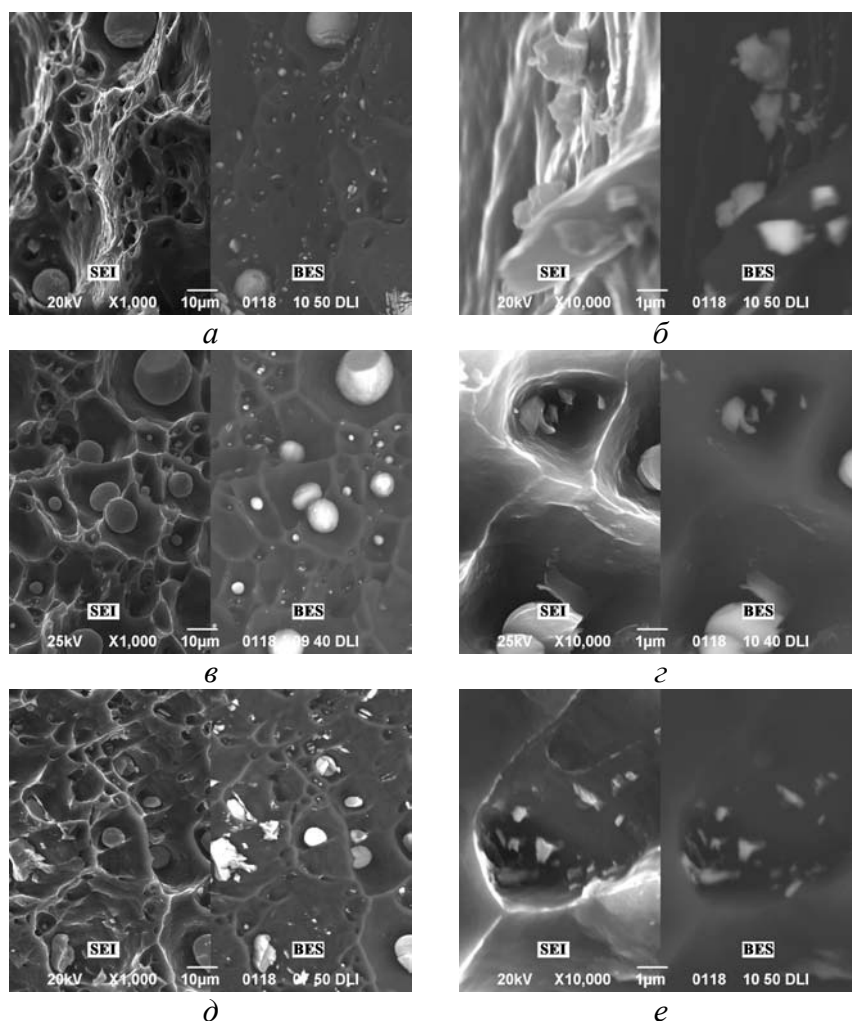


Рис. 9. Мікроструктура свіжого зламу алюмінію й магнію 1.5 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (*a, б*); 3.0 мас. % алюмінію й магнію 3.0 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (*в, з*); алюмінію й магнію 5.0 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (*д, е*); у вторинні (SEI) і відбитих (BES) електронах при збільшенні в 1000 кратно (*a, в, з*) і 10000 кратно (*б, з, е*)

Як видно з даних рис. 9, на зламах сплавів чітко проявляються кулясті глобули, що мають розмір від 2 до 12 мкм, а також ребриста поверхня сплаву Al-Mg-Bi.

У таблиці 4 наведені результати елементного аналізу вихідних потрійних сплавів, а також свіжих зломів зразків сплавів Al-Mg-Bi заданого складу, отриманих методом рентгеноспектрального мікроаналізу за допомогою енергодисперсійного аналізатора (INCA 450), встановленого на мікроскопі JSM6490 LV.

## Отримання водню

**Таблиця 4. Елементний склад, отриманий методом рентгеноспектрального мікроаналізу за допомогою енергодисперсійного аналізатора (INCA 450), встановленого на мікроскопі JSM6490 LV для крапок на поверхні свіжого зламу сплаву бінарних систем Al–Mg, активованих добавками 3 % мас. вісмуту що містить 1.5;3.0 і 5.0 % мас. магнію**

Спектр	Al	Mg	Ві	Сума
Al 95.5 % мас. Ві 3.0 мас. Mg 1.5 мас. крапки зазначені на рис. 10, а				
Спектр 1	95.19	1.25	3.56	100.00
Спектр 2	96.93	0.82	2.25	100.00
Спектр 3	91.30	1.68	7.02	100.00
Спектр 4	98.99	0.57	0.44	100.00
Спектр 5	98.64	0.65	0.71	100.00
Сумарний	86.21	3.36	10.43	100.00
Al 94.0 % мас. Ві 3.0 мас. Mg 3.0 мас. крапки зазначені на рис. 10, б				
Спектр 1	26.61	7.47	65.92	100.00
Спектр 2	86.73	1.89	11.38	100.00
Спектр 3	96.33	0.81	2.86	100.00
Спектр 4	46.88	3.93	49.19	100.00
Сумарний	83.09	4.80	12.11	100.00
Al 92.0 % мас. Ві 3.0 мас. Mg 5.0 мас. крапки зазначені на рис. 10, в				
Спектр 1	79.38	5.62	15.00	100.00
Спектр 2	82.59	6.03	11.38	100.00
Спектр 3	89.86	4.23	5.91	100.00
Спектр 4	95.48	4.29	0.23	100.00
Спектр 5	96.77	1.64	1.59	100.00
Сумарний	84.29	6.24	9.47	100.00

Співставлення даних таблиці 4 із крапками аналізу, зазначеними на рис. 10, показує, що практично сферичні глобули збагачені вісмутом, а поверхня сплавів збіднена як магнієм, так і вісмутом.

Кількісний склад глобул і нанокластерів, виявлених на поверхні свіжого зламу Al–Mg–Ві сплаву, також аналізували методом рентгеноспектрального енергодисперсійного аналізатора. Дані кількісного аналізу глобул і нанокластерів наведені в табл. 4. Зіставлення даних таблиці 4 із крапками аналізу, зазначеними на рис. 10, показує, що практично сферичні глобули збагачені вісмутом, а поверхня сплаву збіднена як магнієм, так і вісмутом.



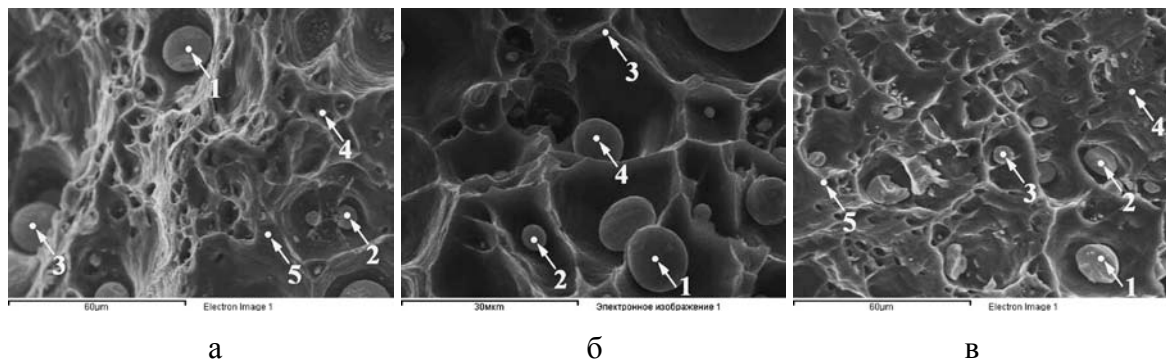


Рис. 10. Крапки на поверхні свіжого зламу алюмінію й магнію 1.5 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (*а*), 33.0 мас. % алюмінію й магнію 3.0 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (*б*), алюмінію й магнію 5.0 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (*в*). для яких виконаний елементний аналіз методом рентгеноспектрального мікроаналізу за допомогою енергодисперсійного аналізатора (INCA 450), встановленого на мікроскопі JSM6490 LV при збільшенні: 2000 крат (*а*), 3000 крат (*б*), 2000 крат (*в*)

На рис. 9 чітко видна наноструктурована область сплаву, що складається з білих наночасток і кластерів як вільного алюмінію, так і інтерметаліду  $Al_3Mg_2$  [26]. На рис. 9 видні білі мікрокрапки, що є наночастками магнію і інтерметаліду  $Mg_3Bi_2$  (6-8 нм) і нанокластерами, що складаються приблизно з 5-12 наночасток вісмуту й магнію, а також магнію, зв'язаного в інтерметалід з алюмінієм вищенаведеної сполуки  $Al_3Mg_2$ . Природно, у досліджуваному сплаві також присутні вільні наночастинки й кластери магнію. На рис. 9 видно білі мікрочасточки, що є наночастками інтерметаліда  $Mg_3Bi_2$  (4-6 нм). Про утворення інтерметалідів свідчать дані рентгенофазового аналізу наведені на рис. 7 в.

Слід зазначити, що гетерогенний розподіл алюмінію, магнію й вісмуту в глобулах, нанокластерах і наноструктурованих частках приводить до утворення величезного числа нанорозмірних гальванічних елементів (ГЕ). Ці нанорозмірні ГЕ мають високе значення е.р.с. Останнє обумовлене тим, що по даним [39] алюміній має електронегативний потенціал, рівний  $E_{Al^{3+}/Al^0}^0 = -1.662$  В, магній ще більш електронегативний потенціал рівний  $E_{Mg^{2+}/Mg^0}^0 = -2.363$  В, а вісмут має електропозитивний потенціал, рівний,  $E_{Bi^{3+}/Bi^0}^0 = 0.200$  В, і як наслідок, е.р.с. ГЕ, що утворюються в досліджуваних потрійних сплавах Al–Mg–Bi бінарних ГЕ сплавах Al–Bi і Mg–Bi мають високі значення. Так, е.р.с. нанорозмірного елемента Al–Bi рівна  $\Delta E = 0.200 - (-1.662) = 1.862$  В, а ЭДС Mg–Bi  $\Delta E = 0.200 - (-2.363) = 2.563$  В. Цим, поряд з іншими вище наведеними факторами, (наноструктурований об'єм ЕАР) також

## Отримання водню

пояснюється більша ефективність вісмуту як активатора реакційної здатності алюмінію й магнію в реакції виділення водню з води в порівнянні з іншими металами – активаторами (галієм, індієм і ін. [1, 2]. Як наслідок утворення нанорозмірних ГЭ з високим значенням ЭДС, корозійне розчинення сплаву Al–Mg–Bi у воді з виділенням водню протікає з високою швидкістю. Швидкість виділення водню з води становить 3293–4033 л H<sub>2</sub>/(м<sup>2</sup>·хв).

\* \* \*

Методом високотемпературної волюмометрії при високих тисках і температурах 225–325 °С вивчена кінетика й механізм взаємодії з водою потрійного сплаву Al–Mg–Bi, в якому вісмут виконує роль активатора, що надає високу реакційну здатність алюмінію й магнію до води. Розраховані кінетичні параметри реакції виділення водню з води – константи швидкості, енергії активації й ступені перетворення алюмінію й магнію, при взаємодії з водою по корозійному механізму розчинення потрійного сплаву Al–Mg–Bi у воді з виділенням водню.

За допомогою рентгенофазового аналізу встановлено фазовий склад Al–Mg–Bi сплаву й показано, що при кристалізації Al–Mg–Bi сплаву спостерігається утворення інтерметалідів, Bi<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub> і Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>. Також було встановлено склад продуктів взаємодії з водою потрійного сплаву Al–Mg–Bi, так продуктами взаємодії є бемит AlOOH і гідроксид магнію Mg(OH)<sub>2</sub>.

Запропонований механізм корозійного розчинення активованого алюмінію й магнію у воді з утворенням беміту (AlOOH) і гідроксида магнію (Mg(OH)<sub>2</sub>) з виділенням водню з води з високими швидкостями, що досягають 3293–4033 лH<sub>2</sub>/(м<sup>2</sup>·хв). За допомогою електронного мікроскопа JSM6490 LV (Японія) виявлені наноструктуровані частки компонентів сплаву Al–Mg–Bi і визначені особливості їх хімічного складу. Отримані значення  $E_a$ , наведено в таблиці 3. Значення енергії активації реакції виділення водню з води алюмінієм і магнієм (3 % мас.), активованих вісмутом (3 % мас.) становить  $E_a=14.8-19.5$  кДж/моль, що свідчить про дифузійний контроль швидкості виділення водню з води.

Методом високотемпературної волюмометрії вивчена кінетика й механізм взаємодії активованого вісмутом і галієм алюмінію з водою в інтервалі температур 150–325 °С. Розраховані кінетичні параметри реакції й запропонований механізм виділення водню з води алюмінієм, активованим галієм або вісмутом у бінарних (Al–Ga, Al–Bi) і трикомпонентних ЕАР (Al–Mg–Bi).

## Отримання водню

Розраховані константи швидкості, енергії активації й ступені перетворення алюмінію, активованого галієм або вісмутом у зазначеному інтервалі температур у реакції взаємодії з водою з виділенням водню й утворенням беміту ( $\text{AlOON}$ ). При цьому швидкість виділення водню складала при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  для алюмінію, активованого 3.0 % мас. галієм  $987\text{ л}/(\text{м}^2\cdot\text{хв})$  і 2300;  $2600\text{ л}/(\text{м}^2\cdot\text{хв})$  для алюмінію активованого 7.5; 10.0 % мас. вісмуту.

За допомогою електронного мікроскопа ZEISS EVO 50XVP виявлено, що вісмут у системі Al–Bi утворює як глобули  $\text{BiAl}_x$  і кластери  $\text{Bi}_n$  ( $n = 3-6$ ), так і наноструктуровані частки сплавів Al–Bi, збагачені тим або іншим компонентом під впливом поверхневого натягу й міжатомної взаємодії компонентів у бінарній системі Al–Bi. Те ж відноситься до сплаву Al–Ga.

### Перелік посилань

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. – Киев: Наукова думка, 2006.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. – Киев: Наукова думка, 2002.
3. Гопиенко В.Г., Черепанов В.П., Зотикова А.Н. и др. // Цв. металургия. – 2000. – №1. – С. 65–68.
4. Колбанев И.В., Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н. // Хим. физика. – 2000. – 19, №8. – С. 96–98
5. А.с. 1699896 СССР МКИ<sup>5</sup>С 01 В 3/08/. – Оpubл. 23.12.91.; Бюл. изобрет. № 47.
6. Шейдлин А. Е., Жук А. З. // Рос. хим. журнал. – 2006. – 50, №6. – С. 105–108.
7. Пат. 1436733. Англия. – Оpubл. 26.05.76.
8. А.с. 535364 СССР МКл С22, С21/00. Оpubл. 15.11.76; Бюл. изобрет. № 42.
9. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. // Журн. прикл. химии. – 1990. – 58, № 3. – С. 542–550.
10. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др. // Укр.хим.журн. – 2009. – 75, № 11. – С.
11. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Данильцев Б.И. // Наук. звітна сесія “Фундаментальні проблеми водневої енергетики”, 12–13 листопада 2008 року. – Київ, 2008.
12. Пат. № 35192 України. (19) UA МПК С01В 3/012. – Оpubл. 10,09,2008
13. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., // Укр.хим.журн. – 1984. – Т.50, № 1. – С. 9–15.
14. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н. // Там же . – 1984. – 50, № 2. – С. 161–169.

15. Milazzo G., Caroli S. Tables of standar Electrode Potentials. –New York: J.Wiley and Sone, 1978.
16. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. – М.: Metallurgizdat, 1980.
17. Козин Л.Ф. Амальгамная пирометаллургия. Физико–химические основы. – Алма–Ата: Наука, 1973.
18. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов Т.1 – М.: Metallurgizdat, 1962.
19. Элиот Р. П. Структуры двойных сплавов. – М.: Metallurgia, 1970. Т.1.
20. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. – М.: Metallurgia, 1973.
21. Польшванний И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А., Сысоев Л.И. Metallurgia висмута.– Алма–Ата: Наука, 1973. –186 с.
22. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. – М.: Metallurgia, 1973.
23. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. – М.: Metallurgia, 1981.
24. Коррозия. Справочник / Под ред. Л.Л. Шрайера, пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1981.
25. Naughton J. L. Constitution of alloys bibliography. London: J. Inst. Metals, 1956. – P. 236
26. Hultgren R., Orr R.L., Anderson Ph.D., Kelley K.K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. –John Wiley & Sons, Inc., 1963. – 963 p.
27. Козин Л.Ф. Физико–химия и metallurgia высокочистой ртути и ее сплавов. Киев: Наукова думка, 1992.
28. Козин Л.Ф. Физико–химические основы амальгамной metallurgии. – Алма–Ата: Наука, 1964.
29. Zintl, Husemann // Z. Phys. Chem., 1933. – v. 21. – P. 138.
30. Swanson, Tatge // Natl. Bur. Stand(U.S.). 1953. Cric. 539,1, 11
31. Smith, D., Yu, Penn // State Univ., University Park, 1975 PA, USA. ICDD Grant–in–Acad.
32. Chistoph, G. G. et al // Clays Clay Miner, Proc. Conf. 27.81(1979).
33. Schaufelberger et al // High Temp. Pressures, 5.221 (1973).
34. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ. Справочник. – Москва, 2006.
35. Лякышев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – Москва Машиностроение, 1996. – Т. 2.
36. Manas Paliwal, In–Ho Jung. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 2010 –V. 34. – P. 51.

## ***Отримання водню***

37. Desgranges, L., Calvarin, G., Chevirier, G., Acta Crystallogr., Sec B // Structural Science., 1996, – V. 52. – P 82.
38. Лукашев Р.В. Водород–аккумулирующие и водород–генерирующие материалы на основе  $MgH_2$ , содержащие углерод. Автореф. дисс. на соиск. ученой степени канд. хим. наук. МГУ. Москва, 2008. 24 с.
39. Справочник по электрохимии. Под. ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 486 с.

## **1.2. НОВІ КАТАЛІЗАТОРИ ДЛЯ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ ВОДНЮ**

На сьогодні в усьому світі дослідження з водневої енергетики набувають пріоритетного характеру. Очікується, що у зв'язку зі зменшенням запасів викопних енергоносіїв, а також величезними викидами в атмосферу токсичних газів (CO, CH<sub>x</sub> та NO<sub>x</sub>) потреба в екологічно-безпечному водневому паливі буде стрімко зростати. Внаслідок цього ведеться активний пошук шляхів переведення більшості енергомістких галузей промисловості, включаючи транспорт, на електрохімічні генератори на паливних елементах, що працюють на водневому паливі. Серед різних палив, які можуть бути конвертовані у водень для використання в паливних комірках, перспективними кандидатами є органічні кисневмісні сполуки (спирти, ефіри тощо), що обумовлено легкістю їх розкладу в присутності води з генеруванням збагачених воднем сумішей. Для України, стан економіки якої на сьогоднішній день значною мірою визначається вартістю імпортової вуглеводневої сировини, перехід на водневі технології, засновані на використанні вітчизняної органічної, у тому числі відновлювальної, сировини має стратегічне значення.

Розробка каталізаторів для процесів одержання водню з органічної відновлювальної сировини - продукту переробки біомаси, поряд з технологічними питаннями, в останні роки розглядається як один з перспективних напрямків досліджень в галузі каталітичних технологій для нетрадиційної енергетики. Для одержання водню запропоновано декілька підходів, які базуються на різних одностадійних та двостадійних комбінаціях парового риформінгу, автотермічного риформінгу, парціального окислення, карбонізованої біомаси деревини. У всіх випадках поряд з воднем можуть утворюватися значні кількості монооксиду вуглецю, який є отрутою для платинових електродів низькотемпературних паливних елементів протонно-мембранного типу (ПОМПЕ). Для тривалої роботи ПОМПЕ вміст CO у суміші не повинен перевищувати 0,01 об. %, тому актуальним завданням при переході

## **Отримання водню**

на водневий енергоносіє залишається ефективно очищення водню від СО (не менш, ніж до рівня 10-50 ppm) шляхом його вибіркового каталітичного окиснення.

Композитні метал-оксидні матеріали на основі перехідних 3-d металів і модифікованих оксидів цирконію є ефективними каталізаторами реакцій парового риформінгу органічних сполук та вибіркового окиснення СО у струмені водню, що лежать в основі процесу одержання збагаченої воднем газової суміші для паливних елементів. При цьому, у ряді випадків дані системи за основними показниками (активності, вибіркової, стабільності) не поступаються каталізаторам на основі благородних металів. Каталізатори нового покоління для гетерогенно-каталітичних процесів отримання та очищення водню повинні мати певні експлуатаційні характеристики: високу продуктивність та селективність активної фази, термостабільність поруватої структури, низький газодинамічний опір, що може бути досягнуто шляхом конструювання багатоконпонентних систем з просторово-розділеними функціями та використанням нових наноматеріалів з регульованими текстурними і структурними характеристиками.

### **Каталізатори парового риформінгу етанолу**

Процес каталітичного парового риформінгу етанолу є перспективним способом одержання водню з біоетанолу - продукту переробки біомаси, тобто на основі дешевої і відновлюваної сировини, на відміну від існуючих у даний час промислових способів конверсії викопних вуглеводнів.

Відповідно до реакції парового риформінгу  $C_2H_5OH + 3H_2O = 6H_2 + 3CO_2$  максимальний вихід водню складає 6 молей на моль етанолу. Однак на практиці процес є досить складним та здійснюється через залучення значної кількості реакцій, що призводять до утворення багатих на водень побічних сполук, таких як  $CH_4$ ,  $C_2H_4O$ ,  $C_3H_6O$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ -вуглеводні тощо, що призводить до зниження очікуваного виходу водню. Окрім того частина цих сполук є прекурсорами утворення вуглецевих відкладень на поверхні каталізатору, що спричиняє його дезактивацію та скорочення тривалості каталітичної дії. Розробка активних, селективних та стабільних каталізаторів є ключовим питанням для процесів одержання водню шляхом каталітичної конверсії етанолу.

Для процесу парового риформінгу етанолу запропоновано ряд каталітичних систем різних класів, включаючи оксиди ( $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $V_2O_5$ ), нанесені на оксидні носії перехідні метали (в основному,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu-Co$ ,  $Cu-Ni$  та ін.), а також благородні метали ( $Pt$ ,  $Ir$ ,  $Pd$ ,  $Rh$ ,  $Ru$ ). Як носії використовувались, в основному,  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $ZnO$ ,

## Отримання водню

MgO, в тому числі промотовані сполуками лужних, лужноземельних та рідкісноземельних металів. До недоліків відомих процесів риформінгу відносяться високі температури їх проведення, висока вартість каталізаторів на основі благородних металів, дезактивація внаслідок спікання і завуглецювання менш дорогих нікелевих і кобальтових каталізаторів. Реалізація процесу ускладнена протіканням значної кількості побічних реакцій, що викликає істотне зниження його селективності. Слід відмітити, що лише невелика частка робіт присвячена перетворенням саме біоетанолу - розведеної по етанолу водної суміші з мольним співвідношенням  $C_2H_5OH:H_2O = 1:13-20$  (12-16% етанолу), яку одержують шляхом ферментації біомаси без подальшої дистиляції. В роботах останніх років показано перспективність застосування біметалічних каталізаторів для проведення парового риформінгу біоетанолу [1-3].

З метою розробки каталізаторів для одержання водню шляхом парового риформінгу біоетанолу за умов низьких та середніх температур (300-550 °C) в даній роботі запропоновано та досліджено ряд метал-вмісних систем: мідних та біметалічних Cu-Ni, Cu-Co та Cu-Fe активних фаз, нанесених на діоксид цирконію. Вивчено вплив природи металу в складі біметалічних каталізаторів M-Cu/ZrO<sub>2</sub> (M = Fe, Co, Ni), а також структурних та текстурних властивостей носія на активність, селективність і продуктивність каталізаторів щодо водню.

Застосування запропонованих систем дозволяє поєднати в каталізаторі переваги його складових компонентів для забезпечення підвищеної селективності та продуктивності одержання водню. Зокрема, переваги міді - у здатності до низькотемпературної активації та дегідрування етанолу; прискорення реакції зсуву водяного газу ( $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ) при низьких температурах, що призводить до утилізації CO та виділенню додаткової кількості H<sub>2</sub>; інгібування утворення вуглецевих відкладень. Роль Co, Ni та Fe полягає у здатності до розриву C-C та O-H зв'язків та високій активності в стадіях гідрування-дегідрування, що прискорюють утворення молекулярного H<sub>2</sub>. Переваги ZrO<sub>2</sub> як носія заключаються у високій термічній та хімічній стабільності, здатності до диспергування нанесеного на його поверхню активного компонента, можливості регулювання структурно-функціональних властивостей, окрім того, матеріал виробляється вітчизняною промисловістю.

Каталізатори одержували методом просочення носіїв солями відповідних металів. Формування активної фази здійснювали шляхом відновлювальної обробки нанесених металоксидних частинок, що утворились в ході термічного розкладу солей. Як носії були використані зразки діоксиду цирконію промислового виробництва (ДНВП "Цирконій", марка "Ч", ТУ-05.20.144-92), позначені далі як ZrO<sub>2</sub>, і лабораторні зразки ітрій-стабілізованого діоксиду цирконію 3 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, які одержано



## Отримання водню

методом співосадження з розчинів відповідних хлоридів з подальшою обробкою з використанням НВЧ випромінювання і прожарено при 400°C (зразок позначений далі як YSZ<sub>400</sub>) і 1000°C (зразок позначений далі як YSZ<sub>1000</sub>) з метою регулювання текстурних властивостей (Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О.Галкіна НАН України). Питома поверхня зразків за даними теплової десорбції азоту складала 16, 128 і 17 м<sup>2</sup>/г для m-ZrO<sub>2</sub>, YSZ<sub>400</sub>, YSZ<sub>1000</sub>, відповідно.

Каталізатори охарактеризовано методами рентгенофазового аналізу, теплової десорбції азоту, трансмісійної електронної спектроскопії, температурно-програмованого відновлення та N<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>-титрування. Каталітичні властивості речовин вивчено з використанням розведених водно-етанольних сумішей, що моделюють біоетанол, в проточній установці з кварцевим реактором та хроматографічним контролем вихідної та конвертованої реакційної суміші при атмосферному тиску, в інтервалі температур 250-550 °C при швидкості подання реагентів 8,9·10<sup>-2</sup> моль/год, газу-носія - 8,0·10<sup>-2</sup> моль/год (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> = 1:18,5:17,5).

В результаті проведених досліджень запропоновано процес низькотемпературного парового риформінгу біоетанолу на промислових мідьцинкоалюмоксидних каталізаторах НТК-4 та НТК-10-2ФМ, який здійснюється при 250-350 °C та відзначається відсутністю монооксиду вуглецю в конвертованій газовій суміші, що є важливою умовою для застосування в низькотемпературних паливних комірках [4]. Показано, що зазначені каталізатори характеризуються наявністю нанорозмірних кристалітів міді, які формуються в умовах каталітичного процесу та, вірогідно, обумовлюють селективне протікання цільових реакцій.

В таблиці 1 наведено текстурні характеристики серії вивчених в роботі мідь-вмісних каталізаторів на основі діоксиду цирконію.

Таблиця 1. Дисперсність ( $D_{Cu}$ ), питома поверхня ( $S_{Cu}$ ) та середній розмір частинок активної фази мідь-вмісних каталізаторів на основі промислового діоксиду цирконію (ZrO<sub>2</sub>) та ітрій-стабілізованого діоксиду цирконію (YSZ) з різним вмістом міді

Каталізатор	Вміст міді, мас. %	$D_{Cu}$ (%)	$S_{Cu}$ , м <sup>2</sup> ·(г <sub>Cu</sub> ) <sup>-1</sup>	$d_{av}$ , нм
40Cu/ZrO <sub>2</sub>	40	3,1	20	33
20Cu/ZrO <sub>2</sub>	20	5,9	38	17
10Cu/ZrO <sub>2</sub>	10	9,1	59	11
5Cu/ZrO <sub>2</sub>	5	18,7	120	6
5Cu/ YSZ <sub>400</sub>	5	> 90	> 400	≤1
5Cu/ YSZ <sub>1000</sub>	5	20	131	5

Показано, що в процесі парового риформінгу біоетанолу на мідь-вмісних каталізаторах на основі промислового  $ZrO_2$  спостерігаються дві температурні області підвищеної активності каталізатора: перша проявляється при  $T \leq 350$  °C і характеризується високою селективністю за ацетальдегідом, друга спостерігається при  $T \geq 400$  °C і характеризується утворенням ацетону, етилену і діоксиду вуглецю, як основних продуктів риформінгу етанолу (рис.1).

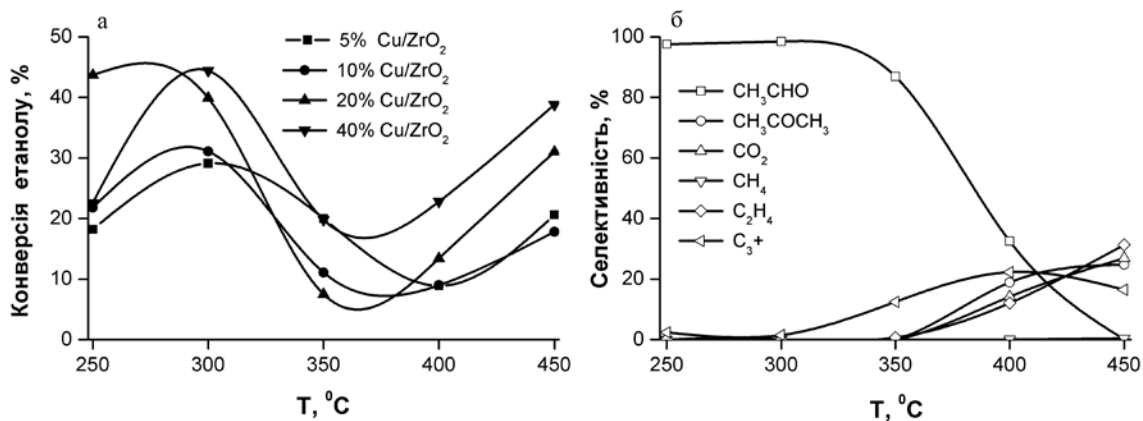


Рис. 1. Температурна залежність конверсії етанолу на мідь-цирконійоксидних каталізаторах з різним вмістом міді (а) та селективності по вуглець-вмісним продуктам для 10%Cu/ZrO<sub>2</sub> (б) в процесі парового риформінгу біоетанолу. Умови експериментів:

$P=1$  атм, швидкість подання вихідної реакційної суміші  $F=16,9 \cdot 10^{-2}$  моль·год<sup>-1</sup>;

$C_2H_5OH:H_2O:N_2 = 1:18,5:17,5$ ; час контакту  $W/F = 5-6$  г·год·моль<sup>-1</sup>

Зниження конверсії етанолу при  $T > 300$  °C, вірогідно, обумовлено спіканням частинок міді, яке здійснюється у вказаному температурному інтервалі. Активність мідь-цирконійоксидних каталізаторів при підвищених температурах обумовлена як вкладом частинок міді, так і носія.

В області низьких температур більш високі показники швидкості утворення водню спостерігаються на каталізаторах, що містять 5-10 мас.% Cu ( $R_{H_2} = 0,10-0,11$  ммоль  $\Gamma_{кат}^{-1} \cdot хв^{-1}$ ), в області високих температур більшу активність проявляють каталізатори з  $C_{Cu} \geq 20$  мас.% ( $R_{H_2} = 0,13-0,14$  ммоль  $\Gamma_{кат}^{-1} \cdot хв^{-1}$ ), що пов'язано з більш високими показниками конверсії етанолу. Процес відрізняється відсутністю монооксиду вуглецю в конвертованій суміші.

## Отримання водню

Встановлено зростання питомої швидкості утворення ацетальдегіду ( $R_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ , моль·с<sup>-1</sup>·(г<sub>Cu</sub>)<sup>-1</sup>) в процесі парового риформінгу біоетанолу на Cu/ZrO<sub>2</sub> із зменшенням вмісту активного компоненту Cu в діапазоні 5-40 мас.% (рис. 2а).

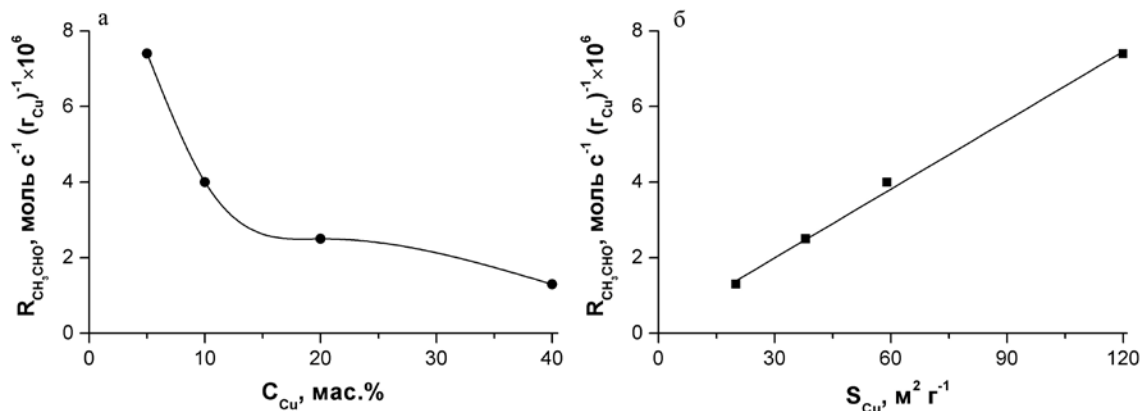


Рис. 2. Залежність швидкості утворення ацетальдегіду в процесі дегідрування етанолу на Cu/ZrO<sub>2</sub> від вмісту міді (а) та питомої поверхні активної фази Cu в каталізаторі (б). Умови експериментів: P=1 атм, T = 300 °C, швидкість подання вихідної реакційної суміші F=16,9·10<sup>-2</sup> моль·год<sup>-1</sup>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> = 1:18,5:17,5; час контакту W/F = 5-6 г·год·моль<sup>-1</sup>

Одержані результати щодо впливу вмісту міді на текстурні властивості активної фази каталізаторів дозволяють заключити, що вказане зростання  $R_{\text{CH}_3\text{CHO}}$  обумовлено зменшенням розміру частинок (збільшенням дисперсності) частинок Cu на поверхні носія та здійснюється прямо пропорційно зростанню питомої поверхні активної фази міді (рис. 2б) [5]. Формування активної фази при високому вмісті міді відбувається *in situ* на основі об'ємного CuO, а при низькому – більш високодисперсних частинок (агрегатів поверхнево зв'язаних йонів та/або кластерів CuO) з середнім розміром <10 нм. Висока швидкість дегідрування етанолу з утворенням ацетальдегіду є важливим фактором для розробки ефективних низькотемпературних каталізаторів парового риформінгу біоетанолу з метою одержання водню [6].

Виявлено, що на відміну від каталізаторів на основі промислового ZrO<sub>2</sub>, для яких характерно зниження активності при T >300°C внаслідок спікання частинок міді, каталізатори на основі ітрій-стабілізованого діоксиду цирконію з тим же вмістом міді демонструють підвищення активності зі зростанням температури, що може свідчити про стабілізацію високодисперсних частинок міді на їх поверхні (таблиця 2).

## Отримання водню

**Таблиця 2. Паровий риформінг біоетанолу на мідь-вмісних каталізаторах на основі промислового діоксиду цирконію,  $ZrO_2$ , та ітрій-стабілізованого діоксиду цирконію, прокаленого при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $YSZ_{400}$ , та  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $YSZ_{1000}$ , (швидкість подання вихідної реакційної суміші  $F=16,9\cdot 10^{-2}$  моль·год $^{-1}$ ;  $C_2H_5OH:H_2O:N_2 = 1:18,5:17,5$ ;  $W/F = 5\text{-}6$  г·год·моль $^{-1}$ , де  $W$  – наважка каталізатора)**

Т (°C)	Конверсія етанолу, $X_{C_2H_5OH}$ (%)	Селективність за С-продуктами, $S_i$ (%)						Швидкість виділення водню, $R_{H_2}$ , ммоль·г $_{кат}^{-1}$ ·хв. $^{-1}$
		$CH_3CHO$	$CH_3COCH_3$	$CO_2$	$CH_4$	$C_2H_4$	$C_{3+}$	
$5Cu/m-ZrO_2$								
250	18,2	100	-	-	-	-	-	0,013
300	29,1	100	-	-	-	-	-	0,118
350	20,0	100	-	-	-	-	-	0,098
400	8,9	41,6	40,1	11,3	0,1	6,2	0,7	0,048
450	20,6	10,7	41,9	20,6	0,3	19,2	7,3	0,068
500	21,4	-	43,2	22,4	0,7	24,1	9,6	0,067
$5Cu/t-YSZ_{1000}$								
250	16,9	98,9	-	11	-	-	-	0,040
300	29,4	84,9	11,3	3,8	-	-	-	0,048
350	33,0	45,4	29,0	33,8	-	0,7	0,1	0,150
400	37,8	4,5	26,2	56,5	0,1	9,2	3,5	0,140
450	44,1	-	24,0	46,4	2,6	22,3	4,7	0,110
500	35,2	-	33,8	39,5	5,9	19,8	1,0	0,095
$5Cu/t-YSZ_{400}$								
250	2,3	82,2	-	17,8	-	-	-	0,006
300	13,0	72,5	11,4	16,0	-	0,1	-	0,100
350	16,5	16,4	44,9	37,9	0,1	0,5	0,2	0,150
400	28,3	0,03	31,4	44,1	0,6	8,0	16,0	0,158
450	24,1	0,01	15,3	38,7	3,1	25,0	17,9	0,122
500	31,5	0,01	7,0	39,5	8,2	36,9	8,4	0,100

Відмінності у швидкості виділення водню  $R_{H_2}$  (ммоль·г $_{кат}^{-1}$ ·хв. $^{-1}$ ) на мідьвмісних каталізаторах на основі різних модифікацій діоксиду цирконію можуть бути пояснені як відмінностями в активності, так і селективності каталізаторів. Досягнення більш високих показників  $R_{H_2}$  на  $5Cu/YSZ_{1000}$  порівняно з  $5Cu/ZrO_2$  з близькою питомою поверхнею та розміром наночастинок міді спричинено, з одного боку, високодисперсним станом частинок активної фази металу, їх стабілізацією на поверхні  $YSZ$ , а з іншого – наявністю підвищеної концентрації кисневих вакансій на поверхні діоксиду цирконію, модифікованого  $Y_2O_3$ . Це забезпечує досягнення як більших показників конверсії етанолу, так і вищих показників селективності по  $CO_2$  за рахунок інтенсифікації процесів окислення на поверхні каталізатору [7]. Дослідження структурних аспектів формування оксидних частинок міді на поверхні діоксиду

## Отримання водню

цирконію показало, що взаємодія атомів міді з поверхнею оксиду цирконію є важливим фактором, що контролює високодисперсний стан частинок міді в системах Cu/ZrO<sub>2</sub> та Cu/YSZ. Встановлено, що формування високодисперсних ланцюгових мідьоксидних кластерів, зв'язаних з поверхнею оксиду цирконію передують формуванню об'ємних частинок CuO на поверхні YSZ [8].

Таким чином, для процесу каталітичного парового риформінгу водно-етанольних сумішей з одержанням водню на мідь-цирконійоксидних системах при низьких температурах (250-300 °С) більшу активність демонструють каталізатори на основі промислового діоксиду цирконію моноклінної модифікації. Переваги діоксиду цирконію, модифікованого оксидом ітрію, полягають в стабілізації наночастинок активного компонента та інтенсифікації поверхневих окислювальних реакцій для проведення парового риформінгу у низько- та середньотемпературній області (300-550 °С). Мідь-цирконійоксидні каталізатори є перспективними для процесу риформінгу біоетанолу з одночасним одержанням водню та ацетальдегіду, ацетону або етилену на основі відновлюваної сировини.

Вивчено вплив природи металу в складі біметалічних каталізаторів М-Cu/ZrO<sub>2</sub> (М = Fe, Co, Ni) на їх активність, селективність і продуктивність щодо водню в процесі парового риформінгу біоетанолу при 300-550 °С. Проведені дослідження показали, що введення нікелю або кобальту в монометалічний каталізатор Cu/ZrO<sub>2</sub> сприяє значному підвищенню конверсії етанолу при 350-550 °С. На відміну від нікель- та кобальт-мідьвмісних систем конверсія етанолу в присутності біметалічних залізо-мідьвмісних каталізаторів досягає високих показників в середньотемпературній області 450-550 °С (рис. 3а).

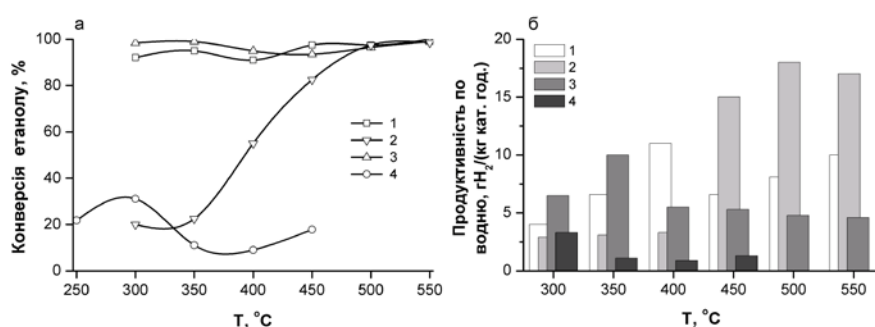


Рис. 3. Температурна залежність конверсії етанолу та продуктивності по водню в процесі парового риформінгу біоетанолу на біметалічних каталізаторах М-Cu/ZrO<sub>2</sub> (М = Fe, Co, Ni): 1 - 5%Co-5%Cu/ZrO<sub>2</sub>; 2 - 5%Fe-5%Cu/ZrO<sub>2</sub>; 3 - 5%Ni-5%Cu/ZrO<sub>2</sub>; 4 - 10%Cu/ZrO<sub>2</sub>; Умови експериментів: P=1 атм, швидкість подання вихідної реакційної суміші  $F=16,9 \cdot 10^{-2}$  моль·год<sup>-1</sup>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> = 1:18,5:17,5;

час контакту W/F = 5-6 г·год·моль<sup>-1</sup>

## *Отримання водню*

Підвищення вмісту Ni сприяє як інтенсифікації перебігу парового риформінгу, так і розкладу етанолу, що призводить до збільшення селективності процесу щодо небажаних побічних продуктів – монооксиду вуглецю та метану. На відміну від Ni-Cu/ZrO<sub>2</sub> в ході перебігу парового риформінгу на Co-Cu/ZrO<sub>2</sub> та Fe-Cu/ZrO<sub>2</sub> в конвертованій суміші фіксується незначна кількість таких побічних продуктів як метан та монооксид вуглецю. В середньотемпературній області (при T=450-550 °C) основними продуктами перетворення етанолу як на Co-Cu/ZrO<sub>2</sub> та Ni-Cu/ZrO<sub>2</sub>, так і на Fe-Cu/ZrO<sub>2</sub>, є ацетон та діоксид вуглецю. При цьому селективність Fe-Cu/ZrO<sub>2</sub> та Co-Cu/ZrO<sub>2</sub> по етилену (продукту небажаного процесу дегідратації етанолу) та метану (продукту розкладу етанолу) значно нижче аналогічних показників для каталізаторів Ni-Cu/ZrO<sub>2</sub>.

Встановлено, що у вивчених умовах продуктивність біметалічних Ni-Cu/ZrO<sub>2</sub> Co-Cu/ZrO<sub>2</sub> та Fe-Cu/ZrO<sub>2</sub> в 3-5 разів перевищує продуктивність монометалічних мідь-цирконійоксидних систем (рис.36). При 350-400 °C найвищі показники продуктивності по водню демонструють Co-Cu та Ni-Cu каталізатори. Разом з тим, нижчі показники селективності Co-Cu/ZrO<sub>2</sub> порівняно з Ni-Cu/ZrO<sub>2</sub> щодо побічних продуктів риформінгу біоетанолу (метану, етилену, монооксиду вуглецю) дозволяють розглядати Co-Cu-вмісні системи як перспективні для створення низькотемпературного каталізатору одержання водню шляхом парового риформінгу біоетанолу.

Найвищі показники продуктивності по водню серед вивчених каталізаторів демонструє Fe-Cu/ZrO<sub>2</sub> в області 450-550°C. Наявність в конвертованій суміші незначної кількості таких побічних продуктів як метан та монооксид вуглецю під час проведення парового риформінгу на даному каталізаторі дозволяє розглядати систему Fe-Cu/ZrO<sub>2</sub> як перспективну для розробки каталізатору парового риформінгу біоетанолу в середньотемпературній області.

Подальше підвищення показників продуктивності одержання водню може бути здійснене шляхом регулювання селективності каталізаторів та оптимізації умов проведення процесу. Одними з підходів до підвищення ефективності метал-оксидних каталізаторів парового риформінгу біоетанолу є регулювання дисперсності активного компоненту, а також цілеспрямований вибір і модифікування носіїв. Показано перспективність деяких складних оксидів, висловлено припущення, що кисень ґратки носія може відігравати позитивну роль у гальмуванні утворення коксу.

## **Отримання водню**

### **Каталізатори очистки водню від домішок монооксиду вуглецю шляхом його вибіркового окиснення**

Традиційними каталізаторами вибіркового окиснення CO (preferential CO oxidation – PROX) є благородні метали (Pt, Pd, Ru), які нанесені на оксид алюмінію [9, 10]. Дослідження оксидів перехідних 3d-металів у газових сумішах, що містять стехіометричні кількості CO і кисню у водні показали, що на більшості з них в основному здійснюються реакції окиснення водню і гідрування CO до метану. Це було викликано, тим що в умовах реакції оксиди нікелю, кобальту, марганцю легко відновлювалися до металів, неактивних в окисненні CO.

Для вибіркового окиснення монооксиду вуглецю в збагачених воднем відновних сумішах необхідні оксидні системи з високою кисневою провідністю, так звані “oxygen storage materials”. До числа таких матеріалів відносяться прості оксиди перехідних та рідкісноземельних металів з перемінною валентністю (оксиди міді, заліза, кобальту, церію), тверді розчини оксидів цих металів, складні оксиди перовскітової та шпинельної структури, а також сульфати рідкісноземельних елементів [11]. Каталітичні системи на основі міді, нанесені на оксид церію для процесу окиснення CO уперше були запропоновані Ліу і ін. [12]. Було виявлено, що данні системи виявляють більш високу активність у порівнянні з масивним оксидом міді або нанесеним на оксид алюмінію, що вказувало на промотуючий ефект діоксида церію. При цьому за селективністю оксидні мідно-церієві каталізатори значно перевершували системи на основі благородних металів. Висока активність мідно-церієвих каталізаторів у вибіркового окисненні CO пояснювалася синергетичним ефектом, викликаним взаємодією оксидів міді і церію, при якому обидва компоненти легше відновлюються й окислюються. Незважаючи на високу активність та селективність бінарних оксидних мідно-церієвих систем у редокс перетвореннях, використання чистого оксиду церію як носія каталізаторів обмежено його сильною схильністю до спікання при високих температурах (900°C) та відносно високою вартістю. Застосування замість діоксида церію змішаних церій-модифікованих систем значно підвищує термічну стабільність, знижує вартість каталізатору, а в деяких випадках покращує окисно-відновлювальні властивості [13].

При створенні ефективного каталізатора для очищення водню від домішок CO був застосований той же самий підхід, що і для високотехнологічних трикомпонентних каталізаторів комплексного очищення газів двигунів внутрішнього згорання, здатних селективно окиснювати CO і вуглеводні в атмосфері газів-відновників (NO<sub>x</sub>) [14], тобто склад каталізатора складався з наступних компонентів:

## Отримання водню

- компонент, здатний активувати CO при низьких температурах – оксид міді;
- оксид церію, що характеризується високою кисневою провідністю;
- пористий носій з розвинутою питомою поверхнею – оксиди цирконію, алюмінію, титану і марганцю.

Дослідження оксидних мідь церієвих катализаторів на різних носіях у процесі вибіркового окиснення CO показало, що за основними показниками PROX, зразки можна розділити на дві групи: низькотемпературні катализатори на оксидах алюмінію і цирконію і більш високотемпературні на діоксидах марганцю і титану (рис.4а.).

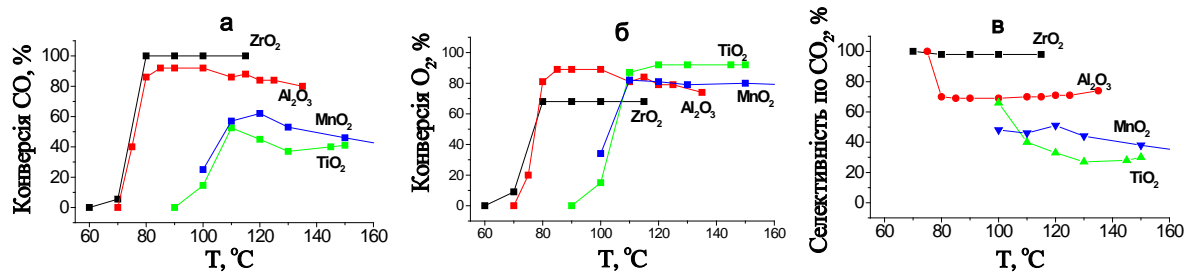
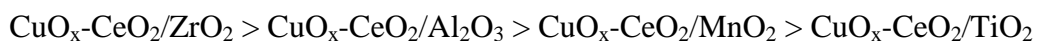


Рис.4. Температурні залежності конверсії CO (а) і кисню (б), а також селективності утворення CO<sub>2</sub> (в) на мідь церієвих катализаторах, що нанесені на оксиди цирконію, алюмінію, титану, та марганцю. Склад газової суміші: CO – 2%, O<sub>2</sub> – 1,5 % у водні, об'ємна швидкість – 12000 год<sup>-1</sup>, режим зниження температури дослідів

Співставлення даних по вибіркості катализаторів (рис 4б) свідчило про те, що 100% вибіркості при окисненні CO, характерна тільки для катализатора на ZrO<sub>2</sub>, тоді як на зразку, нанесеному на оксид алюмінію, CO вибірково окиснюється до CO<sub>2</sub> при температурах 80-110°C. На катализаторах, нанесених на TiO<sub>2</sub> та MnO<sub>2</sub>, CO і водень одночасно вступають у реакцію, оскільки вибіркості знаходиться в межах 20-60%, не досягаючи максимального значення, що відповідає тільки окисненню CO (рис.4, в).

Таким чином по активності в реакції PROX катализатори розташовувались в наступній послідовності, що співпадало з рядом їх вибіркості [15]:



Виходячи с отриманих даних, розробка ефективного оксидного мідь-церій-цирконієвого катализатора для процесу PROX проводилась шляхом варіювання:

- умов приготування (природа прекурсорів, умови термічної обробки);
- кількісного складу та співвідношення активних компонентів;
- структурних і текстурних характеристик оксиду цирконію;
- тривалості випробувань катализаторів у реакційної газової суміші.



## Отримання водню

Аналіз сучасних способів приготування оксидних мідно-церієвих та мідь-церій-цирконієвих систем виявив, що метод звичайного просочування носія солями активних металів може бути досить ефективним для одержання активних каталізаторів редокс-перетворень. У цьому випадку формуються високодисперсні частки оксиду міді, які сильно взаємодіють з поверхнею оксидів церію та цирконію, що забезпечує високу активність каталізатору у PROX.

Для приготування оксидних мідь-церій-цирконієвих каталізаторів був застосований метод послідовного просочування  $ZrO_2$  з використанням  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$  (ЦАН), або  $Ce(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$  (ЦН) [16]. Завдяки присутності іону амонію в складі солі ЦАН, її розклад відбувається при більш низьких температурах, а виділення більшої кількості газоподібних продуктів термолізу може сприяти формуванню більш розвиненої поверхні каталізатора. У процесі випробувані синтезованих зразків у процесі PROX (газова суміш – 2% CO, 1,5% O<sub>2</sub>, 96,5% H<sub>2</sub>) було виявлено вплив хімічної природи прекурсорів на активність й селективність каталізаторів в реакції окиснення CO, у тому числі у надлишку водню. Встановлено більш високу активність та вибірковість відносно окиснення CO оксидних мідь-церій-цирконієвих каталітичних систем, що синтезовані з використанням церій амоній нітрату у порівнянні з каталізаторами аналогічного складу, які приготовані з церій нітрату.

Методом РФА було встановлено що в каталізаторі, отриманому з ЦАН, діоксид церію має менший розмір ОКР (11 нм) і збільшений параметр ґратки ( $a = 0,5412$  нм) у порівнянні з оксидом, отриманим з нітрату ( ОКР = 13 нм,  $a = 0,5404$  нм). Якщо зменшення розміру ОКР, швидше за все, викликано більш низькою температурою прожарювання зразка після просочування носія сіллю церію, то збільшення параметра ґратки вочевидь пов'язані з природою використовуваної солі церію. Раніше було показано, що діоксид церію, отриманий з амоній-нітратної солі, у порівнянні зі зразком, отриманим з нітрату, має більш дефектну структуру [17]. Про це свідчив збільшений розмір комірки, менший розмір ОКР, менша зайнятість кисневих позицій (збільшена кількість вакансій) у структурі. Таким чином, результат, отриманий на індивідуальному діоксиді церію, відтворюється і в нанесеному на діоксид цирконію каталізаторі.

З метою визначення оптимальної кількості і співвідношення нанесених оксидів міді і церію на  $ZrO_2$  у процесі вибіркового окислення CO досліджувались зразки каталізаторів, в яких вміст міді і її оксидів та діоксиду церію варіювався від 0,25 до 20 ваг.% і від 5 до 30 ваг.% відповідно. Найбільш низькі температури досягнення 10, 50% конверсії CO: 70, 80 та 110°C спостерігаються на зразках з вмістом міді 2-5% у режимі підвищення температури досліду. При менших чи більших кількостях міді в каталізаторах, їх активність, виражена температурами досягнення певних ступенів

## Отримання водню

перетворення CO, нижче. При зменшенні часу контакту реакційної суміші з каталізатором, картина активності дещо змінюється і повне перетворення CO краще протікає на каталізаторах, що містять 5 – 10 ваг.% міді на масу носія. Було встановлено, що вибірковість каталізаторів також залежить від вмісту міді. Водень в газовій суміші не окислюється, якщо вміст оксиду міді в каталізаторі знаходиться в межах 5-10%.

При варіюванні кількості CeO<sub>2</sub> було показано, що активність оксидних мідь-церій-цирконієвих каталізаторів монотонно збільшується із зростанням його кількості. Так, наприклад температура досягнення повного окиснення CO (у режимі підвищення температури досліджу) знижується від 150 до 110°C при збільшенні вмісту CeO<sub>2</sub> в каталізаторі від 5 до 23%. При подальшому збільшенні вмісту CeO<sub>2</sub> до 30% температура досягнення певних ступенів конверсії починає зростати до 160°C. При збільшенні об'ємної швидкості процесу до 18000 год<sup>-1</sup>, для повного окиснення CO необхідно, щоб в каталізаторі було не менше 23% діоксиду церію.

При вмісті міді 10% для забезпечення високої вибірковості (93%) по відношенню до окиснення CO при  $w = 12000$  год<sup>-1</sup> достатньо 10% CeO<sub>2</sub>, проте, найвищі показники (100%) досягаються на зразку, що містить 23 ваг.% діоксиду церію. На зразку, що містить 5% CeO<sub>2</sub> показник вибірковості за вказаних умов досягався лише 60%.

Таким чином, встановлено, що за умов проведення процесу в газових сумішах, які містять полуторний надлишок кисню, та при об'ємних швидкостях до 12000 год<sup>-1</sup> для каталізатора, виготовленого на промисловому діоксиді цирконію, оптимальний склад відповідає 10%Cu-23%CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> [18].

При великій кількості публікацій, присвячених дослідженню фізико-хімічних і функціональних властивостей мідь-церій-цирконієвих систем, відкритими залишаються питання про особливості формування нанесених оксидів міді та церію, залежно від структурних і текстурних характеристик діоксиду цирконію. У ході порівняльного дослідження зразків наноструктурованого ітрій-стабілізованого діоксиду цирконію<sup>1</sup>, що прожарені при температурах 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 та 1000°C в реакції окиснення CO, було виявлено, що залежність їх каталітичних властивостей від умов термічної обробки носить немонотонний характер [19]. Найбільш низькі температури 100 % конверсії CO досягаються не тільки на зразку діоксиду цирконію, прожареному при 300°C і що характеризується високими показниками дисперсності та питомої поверхні, але також і на діоксиді цирконію, прогрітому при 1000 °C, для якого аналогічні показники були меншими на порядок. Отриманий результат спричинив

---

<sup>1</sup> Зразки синтезовані у Донецькому фізико-технічному інституті ім. А.А.Галкіна НАН України

## Отримання водню

постановку нової задачі - дослідження впливу структурних особливостей наноструктурованого ітрій-стабілізованого діоксиду цирконію та промислового діоксиду цирконію<sup>2</sup> моноклінної модифікації на каталітичні властивості нанесених на них мідь-церієвих систем оптимального складу (10% Cu; 23% CeO<sub>2</sub>) у реакції PROX [20].

У табл. 3 наведено данні про каталітичну активність оксидних мідь-церієвих каталізаторів, нанесених на ітрій-стабілізований нанорозмірний діоксид цирконію в процесі PROX. Випробування проводились у режимі підвищення-зниження температури реакції. У дужках показані температури досягнення відповідних показників конверсії.

Таблиця 3. Показники каталітичної активності мідь-церій-цирконієвих систем у реакції вибіркового окиснення СО в збагачених воднем сумішах при різних об'ємних швидкостях газової суміші

Зразок	Конверсія* СО, % (температура досягнення, °С)		Вибірковість по СО <sub>2</sub> , % (температура досягнення, °С)	
	12000 год <sup>-1</sup>	18000 год <sup>-1</sup>	12000 год <sup>-1</sup>	18000 год <sup>-1</sup>
CuCeZr-300	92 (120)	78 (60)	69 (120)	52 (60)
CuCeZr-400	91 (115)	78 (70)	61 (115)	52 (70)
CuCeZr-500	82 (115)	82 (70)	55 (115)	55 (70)
CuCeZr-600	91 (120)	86 (70)	77 (120)	58 (70)
CuCeZr-700	82 (120)	82 (115)	55 (120)	55 (70)
CuCeZr-800	91 (120)	86 (70)	61 (120)	58 (70)
CuCeZr-900	86 (120)	94 (110)	100 (120)	62 (110)
CuCeZr-1000	98 (120)	91 (80)	100 (115)	89 (105)
CuCeZr-m	100 (110)	92 (80)	100 (110)	92 (80)

\* – максимальні показники

Таким чином, випробування синтезованих каталізаторів показало кореляцію їх каталітичної активності з активністю вихідних носіїв у реакції окиснення СО в окисному середовищі [19]. Як видно з результатів табл.3, найбільш високі показники конверсії СО у СО<sub>2</sub> (98-100 %) спостерігаються на зразках CuCeZr-m, CuCeZr-300, CuCeZr-400, CuCeZr-900 і CuCeZr-1000.

Для визначення зв'язку між структурними і текстурними характеристиками та каталітичною активністю мідь-церієвих каталізаторів нанесених на різні зразки ZrO<sub>2</sub> було проведено їх фізико-хімічне дослідження [20]. Порівняння даних що до питомої поверхні вихідних носіїв, каталізаторів до реакції, а також після реакції (табл. 4) показало, що нанесення оксидів міді та церію призводить до зменшення питомої

<sup>2</sup> Виробництво ДНПП «Цирконій», м.Дніпродзержинськ

## Отримання водню

поверхні зразків. Найбільш суттєво, це спостерігалось для каталізаторів на основі діоксиду цирконію с розвиненою поверхнею. Наприклад, для  $ZrO_2$ , прожареного при  $300^\circ C$ , зменшення питомої поверхні при нанесенні оксидів міді та церію відбувається з  $210 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $80 \text{ м}^2/\text{г}$ , тоді як для зразків, що нанесені на  $ZrO_2$ , прожарений при  $700$  та  $800^\circ C$ , питома поверхня каталізаторів майже співпадає з поверхнею вихідних носіїв.

Таблиця 4. Вплив температури прожарювання носія на текстурні характеристики оксидних мідь-церій-цирконієвих каталізаторів

Зразок	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$		Розмір частинок за даними РФА, нм		
	Носій	Каталізатор	$ZrO_2$	$CeO_2$	$CuO$
CuCeZr-300	$210 \pm 2$	$72 \pm 2$	2,5	7,0	35,0
CuCeZr-400	$160 \pm 2$	$78 \pm 2$	10,5	7,5	34,0
CuCeZr-500	$95 \pm 2$	$63 \pm 2$	11,5	8,5	32,5
CuCeZr-600	$75 \pm 2$	$57 \pm 18$	13,5	8,5	31,0
CuCeZr-700	$43 \pm 1$	$42 \pm 1$	22,0	9,0	26,5
CuCeZr-800	$38 \pm 1$	$39 \pm 1$	22,0	9,0	31,5
CuCeZr-900	$21 \pm 1$	$26 \pm 1$	31,0	9,5	30,5
CuCeZr-1000	$16 \pm 1$	$22 \pm 1$	40,5	9,5	31,5
CuCeZr-m	$16 \pm 1$	$18 \pm 1$	46,0	9,5	31,0

Нанесення на  $ZrO_2$  діоксиду церію не впливало на параметри його елементарної комірки і розміру ОКР та співпадало з такими для вихідних зразків  $ZrO_2$ . У каталізаторах до реакції спостерігалася фаза оксиду міді з розміром ОКР  $\sim 30$  нм, а після реакції – крупнокристалічна ( $>100$  нм) металева мідь. Кількість оксиду міді, що фіксується, зростала зі зменшенням питомої поверхні вихідного носія від 4,5 до 6-7%.

Незважаючи на різний розмір частинок носія, у всіх зразках утворювалися практично однакові частинки міді та церію (див. табл.4), тобто дисперсність частинок активних компонентів не залежала від морфології і субструктурних характеристик вихідного  $ZrO_2$ . Як було показано нами раніше [19], збільшення температури прожарювання вихідного носія призводить до збільшення ступеня агломерації його частинок, тобто до утворення більшої кількості міжзерених границь, на яких можуть бути розташовані активні центри каталізаторів. Це, можливо й обумовлювало високу каталітичну активність у даному процесі каталізаторів, приготовлених на основі високотемпературних зразків ітрій-стабілізованого  $ZrO_2$ . Найбільш активні каталізатори CuCeZr-900 і CuCeZr-1000 характеризувались крупнодисперсним носієм і найменшим значенням питомої поверхні, як наведено у табл.4. Традиційні технології приготування гетерогенних каталізаторів спрямовані на збільшення робочої поверхні. Як свідчать отримані експериментальні данні для мідь-церієвих каталізаторів на

## Отримання водню

наноструктурованому діоксиді цирконію більш важливим є створення специфічної структури, що і забезпечує необхідні високі показники каталітичного процесу.

З метою визначення робочого ресурсу розроблених каталізаторів було проведено тривале випробування мідь-церієвого каталізатору оптимального складу, нанесеного на промисловий  $ZrO_2$  у процесі вибіркового окиснення монооксиду вуглецю у збагаченій воднем суміші. Досліди, проведені в режимі підвищення температури до  $120^\circ C$  та наступного зниження до  $80^\circ C$  стабілізацією при цій температурі на протязі 8 годин, показали, що в цих умовах CO в продуктах реакції не спостерігається. При проведенні експериментів на стабільність роботи каталізатора шляхом п'ятиразового відтворення дослідів при пониженні і підвищенні температури у діапазоні  $80-120^\circ C$  було встановлено, що розкид даних за основними показниками процесу не перевищував 10% (рис. 5).

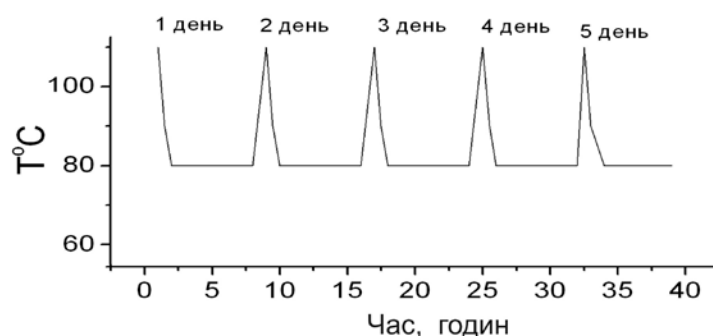


Рис.5. Температура 100-вої конверсії CO при проведенні дослідів на стабільність роботи каталізатора  $10\text{ваг.}\%Cu/23\%CeO_2/m-ZrO_2$

Кількісний аналіз показав, що при  $100^\circ C$  залишкові кількості CO не перевищують 10 ppm, що можна співставити з результатами робіт [21], де на мідно-церієвому каталізаторі вдалось досягти очистки від CO до 5 ppm. При цьому, за однакових умов синтезовані нами системи дозволяють досягнути 100%-вої конверсії CO при більш низьких температурах ( $100^\circ C$ ) в порівнянні з подвійними оксидними мідь-церієвими системами ( $130^\circ C$ ).

Таким чином у процесі виконання роботи розроблений ефективний оксидний мідь-церій-цирконієвий каталізатор очищення збагачених воднем сумішей від домішок CO. Встановлено, що висока каталітична активність каталізатора обумовлена саме реальною структурою носія на основі високотемпературних модифікацій діоксиду цирконію.

### Перелік посилань

1. Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol. *Energy and Fuels* 2005;19:2098-2106.
2. Frusteri F., Freni S. Bio-ethanol a suitable fuel to produce hydrogen for a molten carbonate fuel cell. *J. Power Sources* 2007;173:200-209.
3. Ni M., Leung Y.C., Leung M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 2007;32:3238-3247.
4. Dolgykh L., Stolyarchuk I., Deynega I., Strizhak P. The Use of Industrial Dehydrogenation Catalysts for Hydrogen Production from Bioethanol. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006;31:1607-1610.
5. Дейнега И.В., Долгих Л.Ю., Старая Л.А., Пахарукова В.П., Мороз Э.М., Стрижак П.Е. Влияние содержания меди на текстурные и функциональные свойства нанофазных катализаторов Cu/ZrO<sub>2</sub>. *Химия, физика и технология поверхности*. 2009.
6. Benito M., Padilla R., Serrano-Lotina A., Rodriguez L. et. al. The role of surface reactions on the active and selective catalyst design for bioethanol steam reforming. *Journal of Power Sources*. 2009;192:158–164.
7. Moroz E.M., Dolgykh L.Yu., Kosmambetova G. R., Strizhak P.E., Deynega I.V., Pakharukova V.P.. Structural-functional properties of catalysts for heterogeneous-catalytic processes of hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, in press.
8. Pakharukova V., Moroz E., Kriventsov V., Larina T., Boronin A., Dolgikh L., Strizhak P. Structure and State of Copper Oxide Species Supported on Yttria-Stabilized Zirconia. *Journal of Physical Chemistry. C*, 2009;113:21368-21375.
9. Oh S.H., Sinkevitch R.M. Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation. *J. Catal.* 1993; 142: 254-262.
10. Manasila A., Gulari E. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications. *Appl. Catal. B: Environ.* 2002; 37:17-25.
11. Park E. D., Lee D., Lee H. C. Recent progress in selective CO removal in a H<sub>2</sub>-rich stream, *Catal. Today*, 2009; 139: 280–290.
12. Liu W., Stephanopoulos M. Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal-fluorite oxide composite catalysts. *J. Catal.* 1995; 153: P. 304-316.
13. Di Monte R., Kašpar J. Heterogeneous environmental catalysis – a gentle art: CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides as a case history. *Catal. Today*. 2005; 100: 27-35.

14. Космамбетова Г.Р Гриценко В.И., Стрижак П.Е. и др. Влияние природы носителя оксидных медноцериевых катализаторов на избирательное окисление СО в обогащенных водородом смесях. Теорет. и эксперим. химия. 2006; 42: 19-124.
15. Kosmambetova G.R., Kriventsov V.V., Moroz E.M. et. Al. The state of the components in copper–cerium catalysts supported on different oxides, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2009; 603:191-193.
16. Гуральский А.В., Космамбетова Г.Р., Гриценко В.И. и др. Сравнительное исследование структурных и каталитических характеристик оксидных медно-церий-циркониевых катализаторов, приготовленных с использованием аммонийного нитрата церия и нитрата церия. Сборник науч. трудов “Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии”. 2009; 7: 185—194.
17. Колько В.П, Мороз Э.М., Кривенцов В.В. и др. Структурное исследование высокодисперсных диоксидов церия . Изв. РАН. Сер. физ. 2007; 71: 718–721.
18. Космамбетова Г.Р., Стрижак П.Е., Мороз Э.М. и др. Оксидный медноцериевый катализатор на диоксиде циркония для избирательного окисления монооксида углерода в водороде, Катализ в промышленности. 2008.:13-19.
19. Космамбетова Г.Р., Стрижак П.Е., Мороз Э.М. и др. Влияние условий приготовления наноразмерного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, на его каталитические свойства в реакции окисления СО. Теорет. и эксперим. химия. 2007; 43: 96–101.
20. Гуральский А.В., Пахарукова В.П., Космамбетова Г.Р. и др. Влияние морфологии  $ZrO_2$  в медь-церий-циркониевых системах на их каталитические свойства в реакции окисления СО в обогащенных водородом смесях. , Теорет. и эксперим. Химия. 2009;. 45: 115-120.
21. Снытников П.В., Боронин А.И., А.И. Стадниченко. Медно-цериевые оксидные катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях. Кинетика и катализ. 2007;48: 472-480.

### **1.3. ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ КОНВЕРСІЇ ТВЕРДОГО ПАЛИВА**

Важливими параметрами процесів отримання водню є їх енергетична ефективність та екологічна чистота. Витрата електричної енергії в разі електролізу дистильованої води (за 100 % ККД електролізера) становить 33 кВт·год на 1 кг отриманого водню [1]. В процесах парової газифікації коксу (за 100 % термічного ККД парового газифікатора) в разі конверсії всього вуглецю в СО для отримання 1 кг водню необхідно витратити 16 кВт·год енергії, а в разі конверсії всього вуглецю в СО<sub>2</sub> - 5 кВт·год енергії/кг водню. Таким чином, вуглець в процесах парової газифікації твердого палива є основним джерелом енергії для отримання водню і це є основною причиною чому водень, який одержується з вугілля, має меншу вартість ніж водень, отриманий як результат електролізу дистильованої води.

Сьогодні в світі діють промислові парогазові установки (ПГУ) з внутрішньоцикловою газифікацією вугілля електричною потужністю вищою за 200 МВт, які розглядаються як потенційне джерело не тільки електричної та теплової енергії, але й водню [2, 3]. Проходження процесів газифікації вугілля в цих ПГУ забезпечується завдяки екзотермічним реакціям взаємодії летучих та коксу вугілля з киснем. Такі твердопаливні ПГУ на сьогоднішній день є найбільш екологічно чистими у порівнянні з іншими існуючими твердопаливними енергоустановками та відрізняються підвищеним електричним ККД (39 - 44 %). Недоліком роботи сучасних промислових парокисневих газифікаторів є відносно низький вміст водню в отриманому сухому синтез-газі (який не перевищує 40 об. %). Подальше збільшення вмісту водню в отриманому синтез-газі (від 50 до 80 %) може бути забезпечено завдяки використанню новітніх технологій парової газифікації вугілля з використанням технологій хімічних циклів, а підвищення електричного ККД твердопаливних ПГУ вище 50 % - завдяки застосуванню паливних елементів [4, 5]. Використання технологій хімічних циклів може забезпечити не тільки підвищений вміст водню в отриманому газі, високий



## Отримання водню

електричний ККД твердопаливних ПГУ, але й дозволить видаляти CO<sub>2</sub> безпосередньо в газифікаторі чи на виході з нього за високих температур.

Важливим фактором впровадження в промисловість України новітніх твердопаливних енерготехнологій є наявність власного твердого палива. За даними Енергетичної стратегії України на період до 2030 року прогнозовані запаси українського вугілля на кінець 2004 року становили 117,5 млрд. т [6].

За даними корпорації British Petroleum в кінці 2008 р. підтвержені світові запаси вугілля становили 826 млрд. т [7, 8]. За сьогоднішніми світовими темпами використання вугілля його достатньо на 115 років. За даними World Coal Institute використання вугілля забезпечувало в кінці 2008 року 26 % від усіх первинних енергетичних потреб у світі. Завдяки використанню вугілля генерувалось 41 % світової електричної енергії [9]. За даними корпорації British Petroleum в Україні є в наявності 4,1 % від усіх підтверджених світових запасів вугілля - 33,9 млрд. т. [7]. На рис. 1 показані результати оброблення статистичних даних щодо видобутку вугілля в Україні за період з 1880 по 2009 рік [10-13], а також результати розрахунків змінення підтверджених залишків українського вугілля (у відсотках). Аналіз змінення підтверджених залишків українського вугілля проводився з урахуванням підтверджених на кінець 2008 року запасів вугілля в Україні (33,9 млрд. т) та видобутку вугілля у 2009 році.

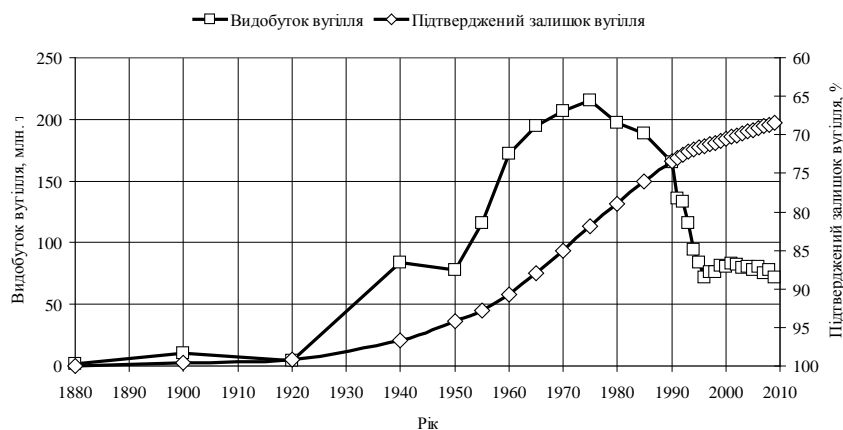


Рис. 1. Видобуток вугілля та підтверджений залишок вугілля в Україні

З рис. 1 видно, що на початок 2009 року в Україні було видобуто 31,6 % всього наявного у 1880 році вугілля. За темпів видобутку вугілля 2009 року (72,2 млн. т на рік) його залишків буде достатньо ще на 322 роки, а за темпів видобутку вугілля 1975 року (215,7 млн. т на рік) – на 108 років.

За даними, наведеними в Енергетичній стратегії України на період до 2030 року, на кінець 2005 року в діючих шахтах знаходилось 6,5 млрд. т балансових промислових запасів вугілля [6]. З початку 2006 року по кінець 1 кварталу 2010 року в Україні було

## ***Отримання водню***

видобуто 0,32 млрд. т промислового вугілля. За темпів видобутку вугілля 2009 р. його балансових промислових запасів в існуючих шахтах буде достатньо на 86 років.

Крім того, в Україні з 2004 року майже повністю припинився видобуток бурого вугілля, запаси якого оцінюються в 6-8 млрд. т. Пласти бурого вугілля мають товщину 10-60 м, які розташовані на глибині 10-25 м. Частку бурого вугілля (15 %) можна видобувати відкритим способом [14].

З урахуванням прогнозних запасів сланців в західній та центральній частині України завдяки використанню новітніх технологій отримання сланцевого газу (який має ту ж теплоту згоряння, що й природній газ) можна ще як мінімум на 20 років забезпечити незалежність України від зовнішніх поставок природного газу. В Україні є також 3118 родовищ торфу (прогнозні запаси - 2,2 млрд. т.) [15]. Прогнозні відновлювальні запаси твердого біопалива оцінюються в 17,4 млн. т.у.п./рік, з яких відходів деревини - 2 млн. т.у.п./рік [16].

Таким чином, в Україні є в достатній кількості власний енергоносіє (тверде паливо) для створення нової водневої економіки.

У світі значну увагу приділяють дослідженням процесів отримання водню з твердого палива. Так, наприклад, в США діє національна програма «Водень з вугілля» [17], в якій вказано, що впровадження водневих енерготехнологій в промисловість є прямим шляхом до скорочення викидів парникових газів в навколишнє середовище, збільшення енергетичної ефективності та екологічної чистоти промислового виробництва.

В Інституті вугільних енерготехнологій НАН України в рамках виконання цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми водневої енергетики» виконуються два проекти: “Дослідження процесів одержання водню з низькоякісного українського твердого палива” та “Отримання водню з відновлюваної сировини: гетерогенно-каталітична конверсія відходів деревини в синтез-газ з високим вмістом водню”.

Установка для отримання водню з органічних видів палива Інституту вугільних енерготехнологій створювалась поетапно. Спочатку було створено установку для досліджень парової газифікації, потім до установки додавались нові пристрої: реактор конверсії СО з незалежною системою подавання води та реактор поглинання СО<sub>2</sub>. В залежності від завдань досліджень було задіяне комбінування створених пристроїв.

Установка для дослідження процесів отримання водню з твердого палива складається з такого основного устаткування: систем збереження і подавання води, парогенератора, реактора газифікації твердого палива та конверсії вапна, системи очищення, охолодження і сушіння синтез-газу, реактора зсуву водяного газу та

## Отримання водню

реактора зв'язування вуглекислого газу. На рис. 2 показано принципову схему цієї установки.

З бака 1 дистильована вода надходить в систему тонкого регулювання подачі живильної води - дозатор 2. Для роботи установки під тиском передбачено подавання інертного газу (азоту чи аргону) у бак 1 над шаром дистильованої води та у дозатор живильної води 2. З дозатора 2 живильна вода надходить в парогенератор 3 для одержання перегрітої пари. Перегріта на керамічному матеріалі пара направляєтся через потрійний клапан і компенсатор у реактор парової газифікації 10. Перегріта пара надходить в реактор 10, який розміщено у вертикальній трубчатій печі. Перегріта пара, яка отримана в парогенераторі 3, перегрівається додатково на шарі кераміки реактора 7. З бункерів 12 і 13 забезпечується надходження твердого палива та адсорбенту в реактор 10. Бункери 12 і 13 використовуються у разі необхідності продовження досліджень з використанням обраного виду твердого чи іншого виду палива після завершення експериментів з попередньо завантаженим матеріалом.

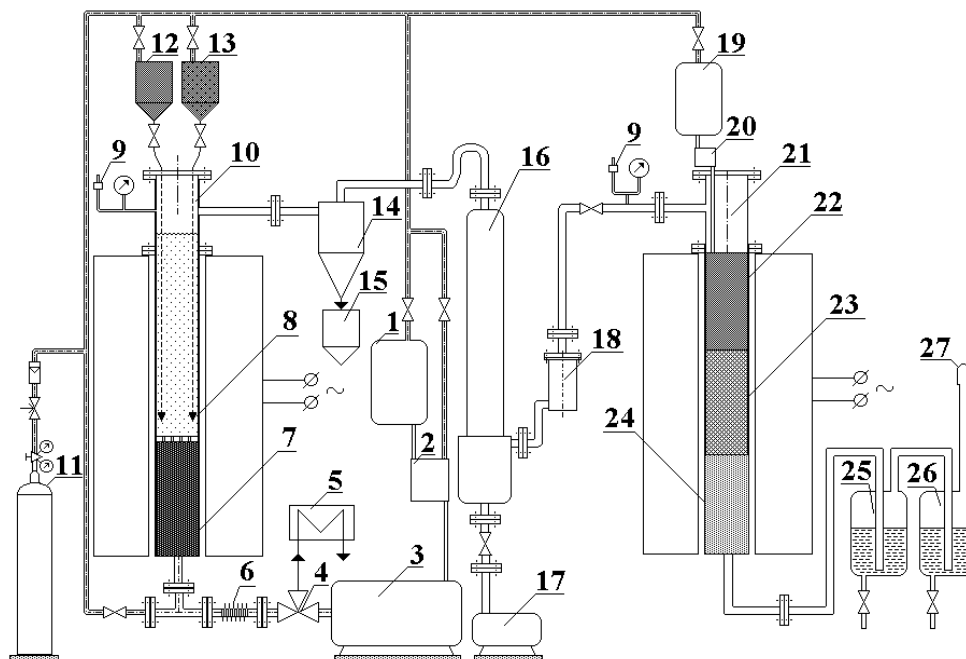


Рис. 2. Принципова схема установки:

1 – бак з дистильованою водою для роботи газифікатора; 2 – дозатор води для роботи газифікатора; 3 – парогенератор; 4 – триходовий клапан; 5 – конденсатор; 6 – компенсатор; 7 – шар кераміки; 8 – зона реагування; 9 – запобіжний клапан; 10 – газифікатор; 11 – балон з азотом; 12 – бункер з вугіллям; 13 – бункер з адсорбентом; 14 – сепаратор; 15 – бункер твердих залишків конверсії; 16 – охолоджувач синтез-газу; 17 – бак з конденсатом; 18 – осушувач газу; 19 – бак з дистильованою водою для роботи реактора зсуву водяного газу; 20 – дозатор води для роботи реактора зсуву водяного газу; 21 – реактор зсуву водяного газу; 22 – шар кераміки; 23 – шар середньотемпературного каталізатора; 24 – шар низькотемпературного каталізатора; 25 – охолоджувач газу; 26 – реактор поглинання вуглекислого газу; 27 – пальник

## **Отримання водню**

Після попереднього очищення від сполук сірки та пилу вологий синтез-газ із сепаратора 14 надходить в охолоджувач синтез-газу 16. Синтез-газ подається у верхню частину охолоджувача і проходить через внутрішній об'єм опускних труб і верхню частину конденсатозбірника охолоджувача. З охолоджувача 16 синтез-газ надходить в осушувач 18, заповнений силікагелем з метою додаткового видалення вологи. Конденсат збирається в нижній частині охолоджувача 16 у конденсатозбірнику. З конденсатозбірника конденсат надходить в бак конденсату 17.

Отриманий сухий синтез-газ надходить у верхню частину реактора зсуву водяного газу 21. В електричній печі реактора водяного зсуву розміщено трубу з жароміцної нержавіючої сталі. Труба заповнена зверху вниз шаром керамічного матеріалу 22 (для отримання водяної пари та перегрівання парогазової суміші), шаром середньотемпературного каталізатора 23 та шаром низькотемпературного каталізатора 24 (для конверсії СО по реакції зсуву водяного газу). Для роботи реактора водяного зсуву задіяна незалежна система збереження та подавання води в реактор водяного зсуву, яка складається з бака дистильованої води 19 та дозатора 20.

Після конверсії СО отриманий газ направляється через охолоджувач 25 (для конденсації залишків водяної пари) в реактор поглинання вуглекислого газу 26 (для отримання водню). Отриманий водень надходить в пальник 27.

Для забезпечення безперебійної роботи установки використовується незалежне електроживлення дозатора живильної води, печей парогенератора, реактора-газифікатора та реактора зсуву водяного газу.

На установці застосована система збирання інформації з використанням персонального комп'ютера. В структурі системи задіяні конвертор GND-6520 та інтерфейси GND-6018 (виробництво корпорації ADLINK Technology Inc. за технологією фірми Intel), які сумісні з персональними комп'ютерами та сертифіковані за стандартами ISO-9001, ISO-14001. Кожен інтерфейс через конвертор дозволяє здійснювати збір даних температур та концентрацій продуктів конверсії і виводити інформацію в системах MS-DOS, Windows-95, 98, Millenium (2000), XP.

В роботі використовувались як стандартні методи фізико-хімічного аналізу вугільної речовини, так і нові, розроблені в Інституті вугільних енерготехнологій НАНУ, методи [1, 2].

Для прискорення аналізу складу сухого синтез-газу, отриманого в процесі парової газифікації коксу, було виведено такі формули [18] для визначення об'ємних концентрацій водню та вуглекислого газу в сухому газі:

$$[H_2] = 66,666 - 0,333 \cdot [CO] - 1,333 \cdot [CH_4] \quad (1)$$

## Отримання водню

$$[\text{CO}_2] = 33,333 - 0,666 \cdot [\text{CO}] + 0,333 \cdot [\text{CH}_4] \quad (2)$$

де  $[\text{CO}]$  і  $[\text{CH}_4]$  – об'ємні концентрації CO і CH<sub>4</sub> в сухому синтез-газі, %.

З формул (1) та (2) видно, що завдяки паровій газифікації коксу можна отримати синтез-газ з об'ємним вмістом водню до 66,7 % та вуглекислого газу до 33,3 %.

Швидкість реагування фіксованого вуглецю визначалась за формулою, кг/с:

$$R_c = \frac{12,011}{2240} \cdot V_{sg} \cdot ([\text{CO}] + [\text{CO}_2] + [\text{CH}_4]) \quad (3)$$

де  $V_{sg}$  - об'ємна витрата сухого синтез-газу, нм<sup>3</sup>/с.

Ступінь конверсії вуглецю визначався за формулою, %:

$$X_c = \frac{\sum_{i=1}^n R_{ci} \cdot \tau_i}{M \cdot \frac{C_c}{100}} \cdot 100 \quad (4)$$

де  $R_{ci}$  - швидкість реагування вуглецю за проміжок часу  $\tau_i$ , кг/с;

$M$  – маса коксу, завантаженого в газифікатор, кг;

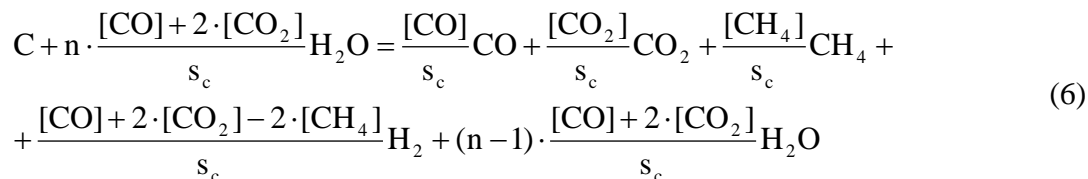
$C_c$  – масовий вміст вуглецю в коксі, %.

Ступінь конверсії вуглецю визначався також за результатами технічного аналізу вихідного коксу та коксозольного залишку після проведення газифікації, мас. частки %:

$$X_c = \frac{A_{кзо}^d - A_{кокс}^d}{100 - A_{кокс}^d} \cdot 100 \quad (5)$$

де  $A_{кокс}^d$ ,  $A_{кзо}^d$  - вміст золи в сухій масі вихідного коксу та в коксозольному залишку після газифікації відповідно, мас. частки %.

Було виведено брутто-формулу взаємодії коксу з водяною парою в газифікаторі з урахуванням надлишку водяної пари в процесі реагування:



де  $n$  – співвідношення витрат водяної пари та коксу;

$s_c = [\text{CO}] + [\text{CO}_2] + [\text{CH}_4]$ , об. частки %.

Об'ємна концентрація компонентів у вологому синтез-газі визначалась за формулами, об. частки %:

$$[\text{CO}]_w = \frac{[\text{CO}]}{s_c \cdot m_{wc}} \cdot 100 \quad (7)$$

$$[\text{H}_2]_w = \frac{[\text{H}_2]}{s_c \cdot m_{wc}} \cdot 100 \quad (8)$$

## Отримання водню

$$[\text{CO}_2]_w = \frac{[\text{CO}_2]}{s_c \cdot m_{wc}} \cdot 100 \quad (9)$$

$$[\text{CH}_4]_w = \frac{[\text{CH}_4]}{s_c \cdot m_{wc}} \cdot 100 \quad (10)$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_w = \left[ (n-1) \cdot \frac{[\text{CO}] + 2 \cdot [\text{CO}_2]}{s_c \cdot m_{wc}} \right] \cdot 100 \quad (11)$$

$$\text{де } m_{wc} = \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] - [\text{CH}_4] + n \cdot ([\text{CO}] + 2 \cdot [\text{CO}_2])}{s_c}.$$

Ступінь використання водяної пари визначався за формулою, %:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{CO}] + 2 \cdot [\text{CO}_2]}{n \cdot s_c} \cdot 100 \quad (12)$$

Для оцінювання процесів одержання водню було розроблено методики для визначення: ступеня зв'язування вуглекислого газу вапном у реакторі парової газифікації коксу, ступеня конверсії CO у реакторі зсуву водяного газу і ступеня зв'язування вуглекислого газу в реакторі низькотемпературного поглинання CO<sub>2</sub> [19].

У реакторі парової газифікації коксу для поглинання CO<sub>2</sub> над шаром коксу використовувався шар вапна.

Реагування вапна, вуглецю і водяної пари в газифікаторі відбувалося за такими реакціями [19]:



де  $\Delta H_{298}^{\circ}$  – тепловий ефект реакцій.

На початковому етапі проведення експериментальних досліджень визначалися концентрації отриманих компонентів до і після шару вапна. Аналіз отриманих експериментальних даних показав, що, знаючи концентрації отриманих компонентів у сухому синтез-газі після шару вапна, можна розрахунковим шляхом визначити склад сухого синтез-газу до шару вапна і ступінь зв'язування вуглекислого газу вапном.

Концентрації водню і вуглекислого газу в отриманому сухому газі після шару коксу залежать від концентрацій CO і CH<sub>4</sub> за формулами (1) та (2).

## Отримання водню

Із залежностей, отриманих за формулами (1), (2), і складу синтез-газу після шару вапна концентрації компонентів у синтез-газі до шару вапна (у перерахуванні на суху масу, ступінь конверсії CO на шарі вапна  $X_{CO}=0$ ), %:

$$[H_2]^c = \frac{200}{3 + \frac{[CO]^{lm}}{[H_2]^{lm}} + 4 \cdot \frac{[CH_4]^{lm}}{[H_2]^{lm}}} \quad (18)$$

$$[CO]^c = \frac{200 - 3 \cdot [H_2]^c}{1 + 4 \cdot \frac{[CH_4]^{lm}}{[CO]^{lm}}} \quad (19)$$

$$[CH_4]^c = \frac{200 - 3 \cdot [H_2]^c}{\frac{[CO]^{lm}}{[CH_4]^{lm}} + 4} \quad (20)$$

$$[CO_2]^c = \frac{100 - 2 \cdot [CO]^c + [CH_4]^c}{3} \quad (21)$$

де  $[H_2]^{lm}$ ,  $[CO]^{lm}$ ,  $[CH_4]^{lm}$  - об'ємні концентрації водню, CO і метану в сухому синтез-газі після шару вапна, %.

Ступінь зв'язування вуглекислого газу вапном, %:

$$X_{CO_2}^L = \frac{1 - \frac{[CO_2]^{lm}}{[CO_2]^c}}{1 - \frac{[CO_2]^{lm}}{100}} \cdot 100 \quad (22)$$

де  $[CO_2]^{lm}$  - об'ємна концентрація вуглекислого газу в сухому синтез-газі після шару вапна, %.

Отриманий після газифікатора синтез-газ надходив в реактор водяного зсуву для конверсії CO. Конверсія CO відбувалася за наявності водяної пари згідно з (2.24) на середньотемпературних і низькотемпературних каталізаторах. Отримана суміш газів, що складалася в основному з водню й вуглекислого газу, надходила в реактор низькотемпературного поглинання вуглекислого газу для одержання водню.

В результаті серії експериментальних досліджень було встановлено, що, знаючи концентрації компонентів газу (у перерахунку на суху масу) до реактора зсуву водяного газу і наявність домішок CO і CO<sub>2</sub> в отриманому водні (після реактора низькотемпературного поглинання вуглекислого газу), можна визначити ступінь конверсії CO у реакторі зсуву водяного газу і ступінь поглинання CO<sub>2</sub>.

Ступінь конверсії CO у реакторі зсуву водяного газу визначався за формулою, %:

## Отримання водню

$$X_{CO} = \left[ 1 - \frac{[CO]^{ВЫХ}}{[CO]^{ВХ}} \cdot \left( 1 - \frac{[CO_2]^{ВХ} - [CO_2]^{ВЫХ}}{100 - [CO_2]^{ВЫХ}} \right) \right] \cdot 100 \quad (23),$$

де  $[CO]^{ВХ}$ ,  $[CO_2]^{ВХ}$  - об'ємні концентрації CO і CO<sub>2</sub> у сухому синтез-газі до реактора зсуву водяного газу, %;  $[CO]^{ВЫХ}$ ,  $[CO_2]^{ВЫХ}$  - об'ємні концентрації CO і CO<sub>2</sub> у сухому синтез-газі після реактора поглинання CO<sub>2</sub>, %.

Ступінь зв'язування CO<sub>2</sub> у реакторі поглинання CO<sub>2</sub>, %:

$$X_{CO_2} = \left[ \frac{\frac{[CO_2]^{ВХ} - [CO_2]^{ВЫХ}}{1 - \frac{[CO_2]^{ВЫХ}}{100}} + X_{CO} \cdot \frac{[CO]^{ВХ}}{100}}{[CO_2]^{ВХ} + X_{CO} \cdot \frac{[CO]^{ВХ}}{100}} \right] \cdot 100 \quad (24)$$

Використання формул (18)-(24) значно зменшило час аналізу процесів одержання водню з коксів поновлюваних і викопних видів твердого палива на установці для дослідження паливних елементів. Виведені формули можуть бути використані для розроблення нових процесів одержання водню з твердих видів органічного палива.

На першому етапі установка для досліджень паливних елементів складалась з системи подачі дистильованої води, парогенератора, парового газифікатора киплячого шару та охолоджувача синтез-газу. Склад сухого газу визначався за допомогою хроматографа. Проводився технічний аналіз твердої фази та визначались поверхня, об'єм та розмір пор зразків вихідного вугілля, коксу та коксозольного залишку. Для досліджень було обрано 4 зразки українського вугілля: донецький антрацитовий штиб (200 г), донецьке пісне вугілля (200 г), кам'яне вугілля Львівсько-Волинського вугільного басейну (265 г) та буре вугілля Житомирської області (250 г). В табл. 1 наведено основні фізико-хімічні характеристики обраних типів вугілля.

**Таблиця 1. Основні фізико-хімічні характеристики вугілля**

Вугілля	Донецький антрацит з Дарницької ТЕЦ-4		Донецьке пісне вугілля з шахти «Моспінська»
	Розмір часток, мм		
Характеристика	0,4-0,63	0,63-1,0	0,4-1,0
Масова частка фракції, %	39,84	60,16	100
Щільність насипна, кг/м <sup>3</sup>	992,26	915,99	960,0
Вологість палива W <sup>r</sup> , %	3,85	4,1	1,21
Вихід летучих V <sup>d</sup> , %	4,5	4,4	7,83
Зольність палива A <sup>d</sup> , %	33,2	28,43	17,34



## Отримання водню

Загальний вміст сірки $S^d$ , %	1,46	1,41	1,67	
Питома поверхня пор $S_{уд}$ , $m^2/g$	104,78	81,9	84,72	
Об'єм пор $V$ , $cm^3/g$	0,0435	0,035	0,04	
Розмір пор $\chi$ , Å	4,13	4,28	4,74	
Вугілля	Кам'яне вугілля Львівсько-Волинського вугільного родовища		Буре вугілля Коростишівського родовища Житомирської області	
Характеристика	Розмір часток, мм			
	0,4-0,63	0,63-1,0	0,4-0,63	0,63-1,0
Масова частка фракції, %	41,32	58,68	45,38	54,62
Щільність насипна, $kg/m^3$	757,58		540,82	529,21
Вологість палива $W^r$ , %	1,17	1,21	12,17	11,92
Вихід летучих $V^d$ , %	27,64	28,27	40,37	41,38
Зольність палива $A^d$ , %	33,31	32,99	32,48	32,69
Загальний вміст сірки $S^d$ , %	2,01		3,54	3,52
Питома поверхня пор $S_{уд}$ , $m^2/g$	160,03	157,52	394,84	388,59
Об'єм пор $V$ , $cm^3/g$	0,108	0,111	0,196	0,206
Розмір пор $\chi$ , Å	6,78	7,09	4,98	5,32

Кокс отримувався завдяки піролізу твердого палива (з використанням азотної продувки) за температур до 950 °С. Витрата води в парогенератор забезпечувала концентрацію пари у вологому синтез-газі у разі парової газифікації: антрациту від 42 до 98 об. %; коксу пісного вугілля від 78,3 до 89 %; коксу кам'яного вугілля від 56 до 97 %; коксу бурого вугілля від 74 до 83 %. Дослідження процесу парової газифікації твердого палива виконувалось за температур від 680 до 960 °С. В результаті парової газифікації на виході з установки отримувався сухий синтез-газ з вмістом водню: з антрациту – від 57 до 61 об. %; з коксу пісного вугілля – від 55 до 59 %; з коксу кам'яного вугілля – від 57 до 62 %; з коксу бурого вугілля – від 62 до 63 %. З ростом температури парової газифікації коксів до ступеня конверсії вуглецю 40 % збільшувалась об'ємна концентрація CO та зменшувалась об'ємна концентрація CO<sub>2</sub> в отриманому сухому синтез-газі. В табл. 2 наведено значення питомої поверхні, об'єму і розміру пор вихідного вугілля, коксу і коксозольного залишку (КЗЗ) в залежності від діаметра вугільних часток.

**Таблиця 2. Значення питомої поверхні, об'єму і розміру пор вихідного вугілля, коксу і коксозольного залишку (КЗЗ) в залежності від діаметра вугільних часток**

Тип (вугілля, кокс, КЗЗ)	Питома поверхня $S_{уд}$ , $m^2/g$		Об'єм пор $V_s \cdot 10^{-2}$ , $cm^3/g$		Розмір пор $\chi$ , Å	
	часток 0,63-1,0 мм	часток 0,4-0,63 мм	часток 0,63-1,0 мм	часток 0,4-0,63 мм	часток 0,63-1,0 мм	часток 0,4-0,63 мм

## Отримання водню

Вихідний АШ (Дарницька ТЕЦ-4, $A^d = 30,32\%$ )	91,39	114,35	4,02	5,84	4,4	5,05
Кокс АШ, попередня продувка в $N_2$	39,74	58,99	1,28	2,31	3,13	3,98
Зола АШ, парова газифікація в КШ ( $X_c = 0,6-0,8$ )						
верхня зона	196,46	191,10	16,92	17,89	8,45	9,34
нижня зона	18,77	18,39	2,32	3,9	12,13	21,32
Вихідне пісне вугілля	87,3	84,29	4,14	3,94	4,78	4,73
КЗЗ пісного вугілля після парової газифікація в КШ	281,57	362,84	16,13	18,7	5,74	5,18
Вихідне Л.-В. вугілля	157,18	160,03	11,02	10,81	7,09	6,78
Кокс Л.-В. вугілля після попередньої продувки в $N_2$	116,13	140,22	4,75	5,29	4,08	3,78
КЗЗ після парової газифікації коксу вихідного Л.-В. вугілля в КШ	256,89	281,57	21,7	22,48	8,46	8,0
Вихідне буре вугілля	388,59	394,84	20,63	19,64	5,32	4,98
Кокс бурого вугілля після попередньої продувки в $N_2$	270,4		11,39		4,22	
КЗЗ бурого вугілля після газифікації	167,46		11,95		7,16	

З табл. 2 видно, що в умовах киплячого шару відбувається сепарація твердого матеріалу по зонах: низького ступеня конверсії вуглецю (великої активної поверхні реагування і розроблення пор) та великого ступеня конверсії (малої активної поверхні реагування - зольна зона). Після оброблення і аналізу експериментальних даних отримано залежності швидкості реагування вуглецю від температури парової газифікації (рис. 3). У показаному на рис. 3 діапазоні досліджень середній вміст водяної пари в отриманому газі після парової газифікації: антрациту становив 63 %; коксу пісного вугілля – 85 %; коксу кам'яного вугілля - 73 %; коксу бурого вугілля – 76 %.

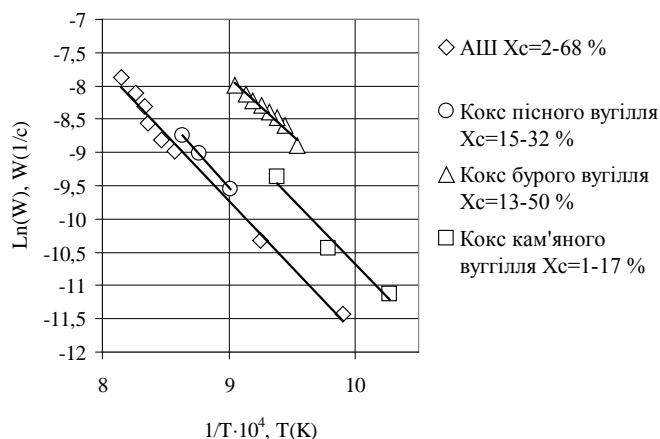


Рис. 3. Залежності відносної швидкості реагування вуглецю твердих палив від температури парової газифікації

## Отримання водню

З рис. 3 видно, що зі збільшенням ступеня метаморфізму твердого палива знижується швидкість реагування коксу з водяною парою.

Такі ж дослідження виконувались з використанням медичних таблеток активованого вугілля. Склад активованого вугілля:  $W^r = 11,92\%$ ,  $V^d = 14,77\%$ ,  $A^d = 9,57\%$ . 95 таблеток вагою 26,83 г газифікувались на паровому дугті за температур від 830 до 950 °С. Вміст водню в сухому газі становив від 56 до 61 об. %. Вміст водяної пари в вологому газі був від 78 до 99 %.

Було перевірено технологію отримання коксу з РЕТ (пластикових пляшок), а також проведена парова газифікація коксу РЕТ в киплячому шарі за температур від 640 до 900 °С [18]. Вміст водню в сухому газі становив від 58 до 60 об. %, а водяної пари в вологому газі - від 62 до 99 %.

Після оброблення і аналізу експериментальних даних отримано залежності швидкості реагування вуглецю активованого вугілля та коксу РЕТ від температури парової газифікації (рис.4).

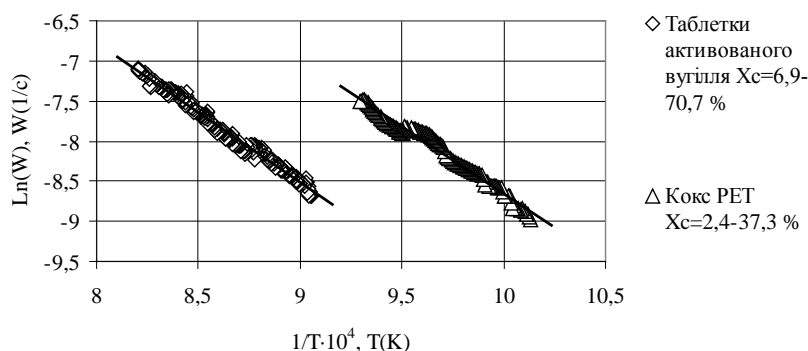


Рис. 4. Залежності відносної швидкості реагування вуглецю активованого вугілля та коксу РЕТ від температури парової газифікації

На установці для досліджень паливних елементів проводились експерименти з визначення впливу каталізаторів на парову газифікацію антрациту Донецького родовища.

Технічний аналіз антрациту був таким:  $W^r = 3,85\%$ ,  $A^d = 34,05\%$ ,  $V^d = 4,51\%$ . Розмір часток антрациту становив до 1,0 мм. Досліджувалась парова газифікація 200 г антрациту без використання каталізаторів, з використанням 25 г гранульованого Ni-каталізатору (розробленого в Інституті каталізу Сибірського відділення РАН для процесів промислового риформінгу природного газу в киплячому шарі, виготовленого на основі  $Al_2O_3$  з вмістом Ni - 13 %) та 60 г карбонату калію. Під час використання Ni-

## **Отримання водню**

катализатора зі збільшенням температури від 810 °С до 980 °С у порівнянні з випадком без використання катализаторів збільшувалась відносна швидкість реагування вуглецю від 15 до 36 %. За температури 970 °С відносні швидкості реагування вуглецю з використанням карбонату калію та Ni-катализатора ставали однаковими. Встановлено, що карбонат калію в якості катализатора може бути використаним до температури 990°С.

Перед отриманням водню з твердого палива на створеній установці було одержано водень з метану. В установці був додатково задіяний реактор очищення метану від сполук сірки, реактор водяного зсуву не використовувався. В паровий газифікатор завантажувались кераміка, нікелевий катализатор (ГИАП-3), FeCr – катализатор (СТК-1), в циклон та додаткову ємність перед охолоджувачем – мідний катализатор (НТК-4). Після охолоджувача використовувався реактор поглинання CO<sub>2</sub> з 25 % водним розчином моноетаноламіну. Оптимальний режим роботи установки був таким: витрата метану – 26,5 л/год, витрата води в парогенератор – 0,11 кг/год, продуктивність установки щодо синтез-газу до поглинача CO<sub>2</sub> – 128,6 л/год, продуктивність установки щодо водню – 103 л/год, ступінь чистоти водню – 98 % [20].

Парова конверсія летучих високозольного кам'яного вугілля Львівсько-Волинського родовища України проводилась в діапазоні температур від 350 до 750 °С з визначенням складу та швидкості виходу продуктів конверсії летучих. За температури від 350 до 500 °С у складі одержаного газу переважали компоненти метану (до 38,0 об. %) та вищих вуглеводнів (до 21,0 об. %); від 600 до 750 °С – в складі газу переважав водень (до 67,8 об. %). У разі використання реактора низькотемпературного поглинання CO<sub>2</sub> (ступінь зв'язування CO<sub>2</sub> становила 97 %) за температури в реакторі парової конверсії летучих 630 °С з летучих отримано газ з об'ємним вмістом водню 81,3%.

Основним завданням дослідження парової газифікації коксу кам'яного вугілля у присутності вапна і середньотемпературного залізохромного катализатора (СТК-1) було отримання максимальної об'ємної концентрації водню в синтез-газі з використанням тільки парового газифікатора. Було вивчено процеси поглинання вуглекислого газу вапном, а також розкладання одержуваного вапняку. За температури в шарі твердого палива 890 °С в режимі сорбції CO<sub>2</sub> (за ступеня поглинання CO<sub>2</sub> - 67 %) з урахуванням зменшення концентрації СО на залізохромному катализаторі з коксу кам'яного вугілля одержано синтез-газ з об'ємним вмістом: H<sub>2</sub> - 76,5 %, СО – 9,3 %, CO<sub>2</sub> – 13,8 %, CH<sub>4</sub> – 0,4 %. Дослідження парової газифікації коксу кам'яного вугілля проводились також в присутності тільки вапна з послідовним після газифікатора використанням реактора водяного зсуву (заповненого залізохромним і мідним катализаторами) та реактора

## Отримання водню

низькотемпературного поглинання  $\text{CO}_2$ . В режимі сорбції  $\text{CO}_2$  за ступеня зв'язування  $\text{CO}_2$  усередині газифікатора 78,6 % об'ємний склад сухого газу на виході з газифікатора був таким:  $\text{H}_2$  - 75,3 %,  $\text{CO}$  - 17,3 %,  $\text{CO}_2$  - 6,4 %,  $\text{CH}_4$  - 1,0 %. Ступінь конверсії  $\text{CO}$  в реакторі водяного зсуву становив 90,9 %, ступінь зв'язування  $\text{CO}_2$  в реакторі низькотемпературного поглинання  $\text{CO}_2$  - 95,8%. На виході реактора низькотемпературного поглинання  $\text{CO}_2$  було отримано водень зі ступенем чистоти 96-97 % [21].

Досліджувався термоліз бурого вугілля Коростишівського родовища Житомирської області (розмір частинок становив 0,4-1,0 мм). Вихід летучих з вугілля відбувався за температури від 320 °C до 906 °C протягом 4,5 год. 59,52 % летучих переходило в газ і 40,48 % - в смолу. Таким чином, вибране українське вугілля може бути розглянуто як джерело для виробництва не тільки водню, але й смоли. Дослідження парової конверсії летучих бурого вугілля показали, що для максимального виходу високореакційного коксу процес парового риформінгу летучих необхідно проводити в діапазоні 300-550 °C. Частка конверсії летучих в газ ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{CH}_4$ ) становила 82 %.

Кокс бурого вугілля було використано для одержання водню за двома схемами: 1) паровий газифікатор з середньотемпературним каталізатором поглинання  $\text{CO}$  усередині шару вапна; 2) паровий газифікатор (з вапном), реактор водяного зсуву (з каталізаторами конверсії  $\text{CO}$ ) і реактор поглинання  $\text{CO}_2$  (з розчином моноетаноламіну). Дослідження парової конверсії коксу бурого вугілля проводилися в діапазоні температур 700-760 °C.

В першому випадку об'ємний склад сухого газу після газифікатора змінювався в таких межах, об. %:  $\text{H}_2 = 75,25-85,78$ ;  $\text{CO} = 1,66-2,37$ ;  $\text{CO}_2 = 11,66-22,64$ ;  $\text{CH}_4 = 0,45-0,52$ . Ступінь видалення вуглецю в газифікаторі змінювався від 36,64 до 68,13 %. В газифікаторі було вилучено 55,46 % вуглецю.

В другому випадку об'ємний склад сухого синтез-газу після газифікатора змінювався в діапазоні, об. %:  $\text{H}_2 = 74,3-84,3$ ;  $\text{CO} = 3,4-4,2$ ;  $\text{CO}_2 = 11,2-21,83$ ;  $\text{CH}_4 = 0,46-0,52$ . Ступінь видалення вуглецю в газифікаторі становив від 35,9 до 66,2 %. Ступінь видалення вуглецю в газифікаторі за весь час парової конверсії коксу становив 53,88 %. Отриманий газ надходив в реактор водяного зсуву і реактор поглинання  $\text{CO}_2$ . В результаті отримувался водень зі ступенем чистоти 94-97 %.

У разі використання коксу бурого вугілля через його підвищену реакційну здатність і більш високу концентрацію вуглекислого газу в отриманому газі до шару вапна за меншої, ніж під час парової конверсії Львівсько-Волинського кам'яного вугілля (на 170 °C) температури, вдалося підвищити в порівнянні з використанням

## Отримання водню

кам'яного вугілля [21] максимальну об'ємну концентрацію водню в отриманому сухому газі після газифікатора на 9 % (до 84,3 %) і збільшити на 10,3 % ступінь видалення вуглецю в газифікаторі.

В рамках виконання першого етапу проекту “Отримання водню з відновлюваної сировини: гетерогенно-каталітична конверсія відходів деревини в синтез-газ з високим вмістом водню” як об'єкт досліджень вибрано відходи свіжозрізаної берези. Визначено залежність щільності вихідної берези з корою і без кори від вмісту вологи. Створено і перевірено в роботі установку для досліджень процесів одночасної карбонізації чотирьох зразків деревини. Досліджено процеси карбонізації подрібненої чистої і подрібненої деревини після просочення (0,5 % водними розчинами  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського) і сушіння з вмістом  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  :  $5,9 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,3 \cdot 10^{-5}$  і  $4,63 \cdot 10^{-5}$  моль/г відповідно в режимах карбонізації як з використанням, так і без використання теплоти згоряння летучих. У режимі роботи установки без використання теплоти згоряння летучих масовий вихід сухого деревного вугілля в перерахунку на вихідну суху деревину у разі використання чистого зразка деревини становив 42,32 % (з вмістом фіксованого вуглецю  $C_f = 55,08$  %), з попередньо просоченої 0,5 % водними розчинами деревини  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - 49,35 % ( $C_f = 47,52$  %),  $\text{CaCl}_2$  - 40,69 %, ( $C_f = 58,33$  %),  $\text{FeCl}_3$  - 44,70 % ( $C_f = 46,7$  %). У режимі роботи установки з використанням теплоти згоряння летучих вихід сухого деревного вугілля в перерахунку на вихідну суху деревину становив з чистої деревини - 13,3 % ( $C_f = 60,31$  %), зі зразків деревини, попередньо просочених водними розчинами:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - 23,3 % ( $C_f = 59,09$  %),  $\text{CaCl}_2$  - 15,4 % ( $C_f = 56,83$  %),  $\text{FeCl}_3$  - 15,61 % ( $C_f = 56,57$  %). Після оптимізації параметрів карбонізації і зміни конструкції карбонізатора було збільшено вихід деревного вугілля з деревини, просоченої 0,5 % розчином  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , до 32,24 % ( $C_f = 83,23$  %). Крім того, на створеному стенді одночасно конвертувалася тирса відходів берези без попереднього просочення і попередньо просочена 0,5 % і 5 % водними розчинами  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а також 5 % водним розчином  $\text{FeCl}_3$ . В результаті просочення та сушіння відбувалася зміна складу тирси зі збільшенням частки  $C_f$ . Хімічний ККД отримання деревного вугілля становив у разі використання: чистої тирси - 36 %; тирси, насиченої 0,5 % розчином  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - 57 %, 5 % розчином  $\text{FeCl}_3$  - 59 %, 5 % розчином  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - 67 % [22-24].

Отримане з деревини, просоченої 0,5 % водним розчином  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , деревне вугілля газифікувалося на установці для досліджень паливних елементів. У результаті парової газифікації деревного вугілля з використанням вапна та каталізатора конверсії  $\text{CO}$  МЦК-2,4 (розробленого в Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського) було

## **Отримання водню**

отримано синтез-газ з об'ємним вмістом водню до 86,3 % та активоване вугілля з питомою поверхнею 800 м<sup>2</sup>/г.

Отримані експериментальні дані заплановано використати під час створення нової двостадійної установки генерування водню з українського низькоякісного вугілля та побутових відходів.

Після аналізу отриманих даних було розроблено дві принципові схеми нових твердопаливних парогазових установок.

На рис. 5 показано схему вугільної ПГУ, яка складається з паливного процесора, електрохімічного генератора (ЕХГ), газотурбінної та паротурбінної установок (ГТУ та ПТУ). Суміш вугілля та вапняку через систему шлюзування подається в реактор циркулюючого киплячого шару, який може діяти як в режимі спалювання, так і в режимі газифікації твердого палива. Реактор складається з нижньої, середньої та верхньої частин. Нижня частина – це зони спалювання/газифікації твердого палива з рециркуляцією твердої фази. Середня частина – це зона сорбції/десорбції CO<sub>2</sub> з газів, отриманих в нижній частині. Верхня частина – зона теплообміну (для отримання пари). Паливний процесор діє спочатку в режимі спалювання/десорбції CO<sub>2</sub> з введенням в нижню частину реактора повітря. В цьому режимі необхідне для парової газифікації тепло передається рециркулюючому твердому матеріалу, а продукти згоряння надходять в середню частину для отримання поглинача CO<sub>2</sub>. Після цього в нижній частині замість повітря використовується водяна пара, процесор починає діяти в режимі газифікації/сорбції CO<sub>2</sub>. Тепло рециркулюючого твердого матеріалу використовується для парової газифікації, а отриманий в нижній частині синтез-газ очищується від CO<sub>2</sub> в середній частині. Для забезпечення безперервної роботи ПГУ важним фактором є постійність подавання синтез-газу з високим вмістом водню в ЕХГ та продуктів спалювання на вхід ГТУ. Для цього в схемі застосовується як мінімум два реактора конверсії твердого палива. Синтез-газ з високим вмістом водню подається в електрохімічний генератор (енергоустановку на твердооксидних паливних елементах), а продукти спалювання – на вхід газотурбінної установки з рекуперативним підігрівачем повітря. Тепло продуктів спалювання після ГТУ використовується для підігрівання повітря перед ЕХГ та отримання пари для роботи паротурбінної установки та паливного процесора.

## Отримання водню

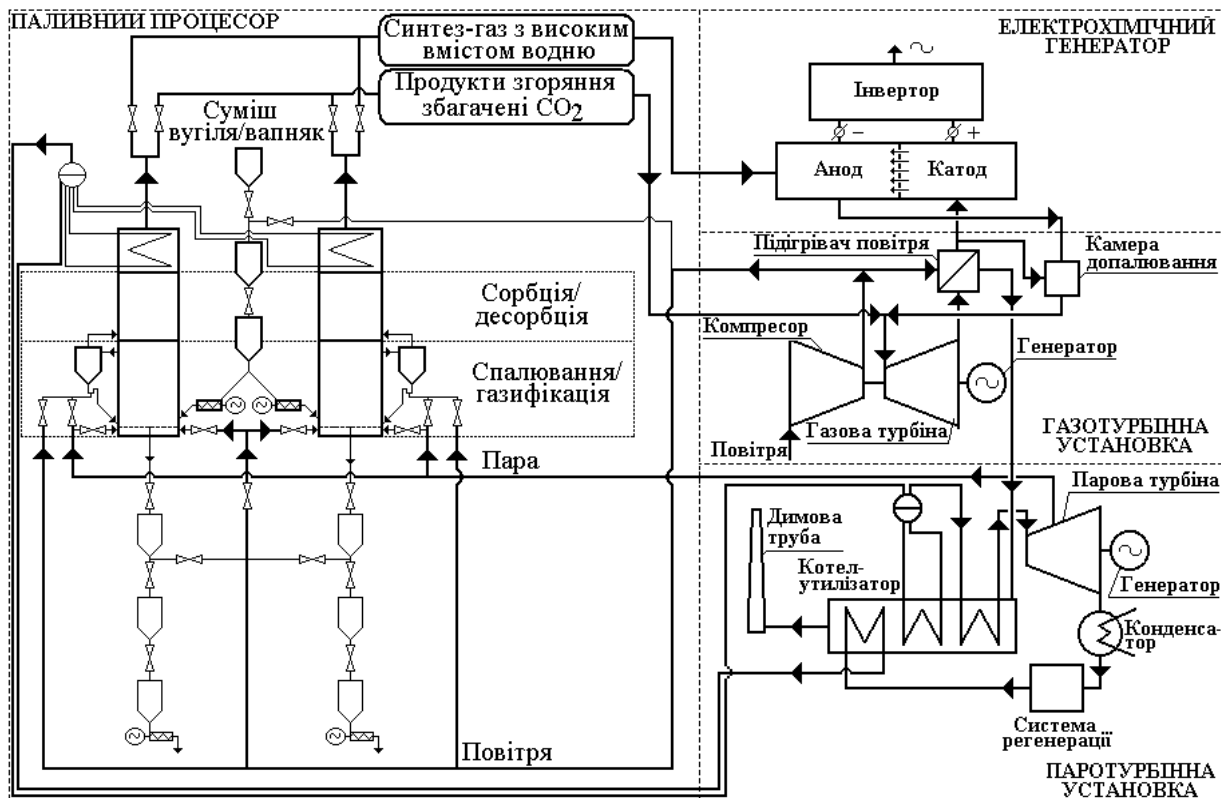


Рис. 5. Нова принципова схема вугільної ПГУ

На рис. 6 показано схему ПГУ, яка працює на відходах деревини з отриманням трьох продуктів: електроенергії, деревного вугілля та активованого вугілля. ПГУ складається з карбонізатора для отримання деревного вугілля, газифікатора для часткової газифікації деревного вугілля з отриманням активованого вугілля та синтез-газу, а також електрохімічного генератора (ЕХГ), газотурбінної та паротурбінної установок (ГТУ та ПТУ) для отримання електроенергії. Зона карбонізації відходів деревини складається з пристроїв для просочення деревини 0,5 % водним розчином  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , сушіння та карбонізації. Енергія спалювання летучих деревини використовується для сушіння та карбонізації деревини, а також для отримання пари в паротурбінній установці. Отримане в карбонізаторі деревне вугілля, отримана в ПТУ пара та отриманий в установці короткоциклової сорбції/десорбції кисень використовуються в паровому газифікаторі для одержання активованого вугілля та синтез-газу. Отриманий в газифікаторі синтез-газ надходить в пристрої сорбції/десорбції  $\text{CO}_2$ . Синтез-газ з високим вмістом водню надходить в ЕХГ на твердооксидних паливних елементах, а продукти згоряння, збагачені  $\text{CO}_2$ , – на вхід ГТУ. Кожна зона цієї ПГУ самодостатня. Пристрої карбонізації відходів деревини можуть працювати незалежно тільки для отримання деревного вугілля, гарячої води та пари. Завдяки додаванню в схему газифікатора можна додатково отримувати активоване вугілля, а також синтез-газ, який можна застосовувати для комунальних



## Отримання водню

потреб замість природного газу. Завдяки додатковому додаванню системи сорбції/десорбції CO<sub>2</sub> з синтез-газу можна буде отримувати технічний водень для застосування на транспорті.

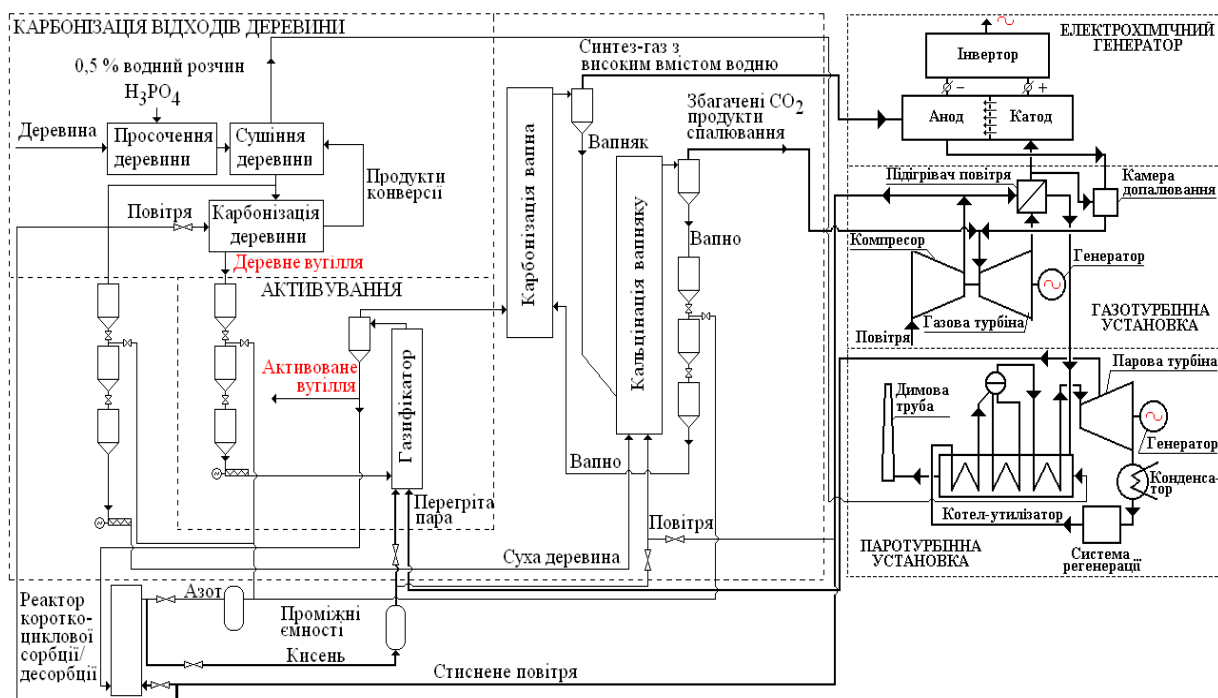


Рис. 6. Принципова схема біопаливної ПГУ, розробленої на основі технологій Інституту фізичної хімії НАНУ та Інституту вугільних енерготехнологій НАНУ

\* \* \*

Впровадження водневих енерготехнологій з використанням процесів парової конверсії твердих видів палива є прямим шляхом до скорочення викидів парникових газів в навколишнє середовище, збільшення енергетичної ефективності та екологічної чистоти теплових електричних станцій.

В Україні є в достатній кількості вугілля, сланці, торф та тверда відновлювальна сировина для створення водневої економіки.

Збільшення використання власних резервів органічного палива забезпечить Україні незалежність від зовнішнього впливу на розвиток її економіки.

В рамках виконання цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми водневої енергетики» в Інституті вугільних енерготехнологій НАНУ створено комплекс експериментальних установок для дослідження процесів отримання водню з органічних видів палива.

Розроблено нові методики для оцінювання процесів парової газифікації твердих видів палива та отримання водню з викопних та відновлювальних джерел твердого органічного палива.

## **Отримання водню**

Проведено дослідження процесів парової конверсії українського вугілля різного ступеня метаморфізму (від бурого до антрациту), РЕТ, деревного та активованого вугілля.

Визначено вплив температури на швидкість реагування антрациту, коксів кам'яного та бурого вугілля, РЕТ та активованого вугілля з водяною парою.

Проведено дослідження впливу Ni-каталізатора та карбонату калію на збільшення швидкості реагування антрациту з водяною парою.

Досліджено процеси парової конверсії летучих українського кам'яного та бурого вугілля та визначено їх оптимальні характеристики для отримання збільшеного виходу високореакційного коксу.

Визначено вплив додавання вапна та каталізатора конверсії CO на ступінь поглинання CO<sub>2</sub> в процесах парової газифікації коксів кам'яного та бурого вугілля. До 68 % вуглецю зв'язувалось вапном з отриманням синтез-газу, який був подібним за складом до газу після парового риформінгу метану.

З коксів українських кам'яних та бурих видів вугілля, а також метану отримано водень чистотою від 96 до 98 %.

Досліджено процеси карбонізації відходів деревини з використанням попереднього просочення зразків водяними розчинами H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> для збільшення виходу деревного вугілля. Найбільший вихід деревного вугілля досягнуто завдяки просоченню вихідної деревини водними розчинами H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

В результаті часткової парової газифікації деревного вугілля з використанням вапна та каталізатора конверсії CO МЦК-2,4 (розробленого в Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського) було отримано синтез-газ з об'ємним вмістом водню до 86,3 % та активоване вугілля з питомою поверхнею 800 м<sup>2</sup>/г.

Розроблено нові принципові схеми твердопаливних парогазових установок з використанням установок конверсії твердого палива (вугілля та твердих відходів деревини), електрохімічних генераторів на паливних елементах, газотурбінних та паротурбінних установок.

### **Перелік посилань**

1. Дудник А.Н., Мелак В.Г. Водородные автозаправочные станции. Экотехнологии и ресурсосбережение; 2007; 4: 3-12.
2. Дудник А.Н. Парогазовые установки с внутрицикловой газификацией твердых и жидких видов органического топлива. Энергетическая политика Украины; 2003; 10: 74-78.

## **Отримання водню**

3. Майстренко О.Ю., Дудник О.М., Гапонич Л.С. Сучасний стан парогазових установок із внутрицикловою газифікацією твердого і рідкого видів органічного палива. В: За заг. ред. П. Омеляновського, Й. Мисака. Теплова енергетика - Нові виклики часу. Львів: НВФ «Українські технології»; 2009. с. 249-257.
4. Дудник О.М. Процеси газифікації твердого палива для отримання водню. В: За заг. ред. П. Омеляновського, Й. Мисака. Теплова енергетика - Нові виклики часу. Львів: НВФ «Українські технології»; 2009. с. 133-146.
5. Дудник О.М. Напрями використання та розвитку енергетичних установок на паливних елементах. В: За заг. ред. П. Омеляновського, Й. Мисака. Теплова енергетика - Нові виклики часу. Львів: НВФ «Українські технології»; 2009. с. 331-343.
6. Енергетична стратегія України на період до 2030 року. V. Стратегія розвитку вугільної промисловості. Інформаційно-аналітичний бюлетень «Відомості Міністерства палива та енергетики України». Спеціальний випуск. м. Київ; 2006. 115 с.
7. BP's Statistical Review of World Energy. Full Report; 2009. p 30.
8. World coal resources. Innovation Energy Environment Panorama; 2010. 8 p.
9. COAL FACTS. London (UK): World Coal Institute; 2008. 4 p.
10. Власюк О. С., Прейгер Д. К. Вугілля як стратегічна енергетична перспектива України. Стратегічні пріоритети 2008; 4(9): 85-95.
11. Родіна О.Г. Механізм інтеграції вугільної галузі України у світовий енергетичний ринок. Автореф. дис. канд. екон. наук Донецьк: Донец. нац. ун-т; 2005. 21с.
12. Гнедков А.В. Дослідження впливу форми власності на конкурентоспроможність вугільної промисловості. Ефективна економіка. Електронне наукове фахове видання Ради по вивченню продуктивних сил України НАН України.- <http://www.economy.nayka.com.ua/index.php?operation=1&iid=46>
13. Видобуток вугілля в Україні в I кв. 2010 р. збільшився на 2 % до 18,1 млн.т. РБК-України. Інформаційна агенція; 15 квітня 2010. 1 с.
14. Буре вугілля України. Київ: Міністерство вугільної промисловості України; 2007. 12 с.
15. Білецький В., Суярко В. Корисні копалини України. За ред. В. Білецького, Л. Болонova та ін. Донецький вісник Наукового товариства ім. Шевченка. Донецьк: Східний видавничий дім; 2005; 9: с. 6-34.
16. Гелетуха Г.Г., Железна Т.А. та ін. Використання місцевих видів палива для виробництва енергії в Україні. Промислова теплотехніка; 2006; 28(2): с. 87.

## *Отримання водню*

17. Hydrogen from Coal Program. Research, Development and Demonstration Plan for the period 2009 through 2016. External Draft. September 2009. Washington: U.S. Department of Energy. 81 p.
18. Дудник О.М., Соколовська І.С., Заболотний С.В. Парова газифікація коксу РЕТ у киплячому шарі. Відновлювана енергетика, 2008; 2: 9-14.
19. Дудник А.Н. Методики определения степени связывания CO<sub>2</sub> и степени конверсии CO для оценки процессов получения водорода из коксов возобновляемых и ископаемых видов твердого топлива. Відновлювана енергетика, 2009; 1: 9-10.
20. Дудник А.Н., Соколовская И.С., Лохманец Ю.В. Получение водорода на установке для испытаний топливных элементов. Экотехнологии и ресурсосбережение, 2007; 5: 3-12.
21. Dudnyk O. Hydrogen generation from Ukrainian coals. В Prace Institute Nafty I Gazu. Efektywność Energetyczna, Kraków, Poland: 2009;162: 63-68.
22. Стрижак П.Е., Трипольский А.И., Калишин Е.Ю., Дудник А.Н. Исследование процессов подготовки и карбонизации отходов свежесрезанной березы. В Prace Institute Nafty I Gazu. Efektywność Energetyczna, Kraków, Poland: 2009; 162: 203-208.
23. Дудник О.М., Стрижак П.Є. Трипольский А.И., Калишин Є.Ю. Отримання деревного вугілля з відходів свіжозрізаної берези. Відновлювальна енергетика: 2009; 3: 60-68.
24. Дудник А.Н., Стрижак П.Е., Калишин Е.Ю., Соколовская И.С. Результаты экспериментальных исследований процессов увеличения выхода древесного угля из опилок отходов березы. В: Сборник научных статей. Современная наука. Серия: Технические науки: 2010; 1(3):60-61.

## **1.4. ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СИСТЕМИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ І АКУМУЛЮВАННЯ ВОДНЮ**

Одним із перспективних способів одержання водню є фотоелектрохімічне розкладання води під дією сонячного світла, оскільки сонце є безкоштовне і невичерпне джерело енергії, а вода - доступний і дешевий реагент. Як відомо, першими таку фотоелектрохімічну (ФЕХО) комірку описали Фудзисима й Хонда у 1972 р. Вона складалася з напівпровідникового  $\text{TiO}_2$  фотоанода й Pt катода, з'єднаних між собою і поміщених у розчин сірчаної кислоти. При освітленні фотоанода сонячним світлом у ньому на границі з електролітом генеруються електронно-діркові пари, які стимулюють протікання реакцій окислювання й відновлення води, результатом яких є розкладання води на водень і кисень. Ця робота з'явилася в розпал енергетичної кризи середини 70-х років і стимулювала наступні інтенсивні дослідження в цій області. Водень, що одержують цим способом, є дешевшим, ніж той, що отримують з використанням твердотільних сонячних елементів та електролізера, так як не вимагає дорогих і високотехнологічних сонячних елементів. Однак, незважаючи на багаторічні зусилля, реалізувати процес із ефективністю, достатньої для промислового одержання водню таким способом (близько 10 %) та економічно обґрунтованою собівартістю поки не вдалося. Трудність полягає в самій природі речей: велика напруга, яка необхідна для розкладу води (1,23 В), разом з перенапругою на електродах (біля 1 В) змушують застосовувати фотоаноди з забороненою зоною близько 2,5 еВ. Але такі напівпровідники навіть теоретично не можуть забезпечити потрібної високої ефективності фотоперетворення. Для підвищення ефективності виділення „сонячного” водню з води з використанням напівпровідникових електродів на даний час проводяться дослідження двухшарових та багатошарових гетероструктур та композитів, тандемних фотоелектродів з напівпровідників, які мають різну ширину забороненої зони та варізонних напівпровідникових структур, а також модифікованих

## Отримання водню

оксидів металів шляхом їх допування як металевими, так і неметалевими домішками [1-3]. На жаль, у рамках даної монографії ми не маємо змоги детально проаналізувати всі роботи, в яких досліджені різні способи підвищення ефективності фотоелектродів у процесі виділення водню, але сам факт того, що кількість таких робіт щорічно зростає, свідчить про перспективність цих розробок.

В той же час відомо, що в процесі фотоелектролізу для отримання водню не потрібно повністю розкласти воду на водень та кисень. Кисень не завжди є необхідним продуктом реакції. Для отримання водню достатньо забезпечити протікання катодної реакції відновлення води:



Вільні електрони, які необхідні для протікання цієї реакції, можна отримати не в анодній реакції виділення кисню з води, а в інших реакціях, наприклад, окислення сульфід-іонів чи інших речовин [4]. Такі реакції можуть протікати при набагато меншій перенапрузі, ніж реакції розкладу води. Завдяки цьому в якості фотоанода можливо використовувати не широкозонні напівпровідникові оксиди металів з забороненою зоною від 2,7 до 3,2 еВ, що традиційно використовуються для розкладу води, а матеріали з меншою шириною забороненої зони (1,7-2,7) еВ, які добре поглинають видиме світло (наприклад, ряд сполук типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  та  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , SnS та інші). Теоретично це дозволяє в кілька разів збільшити ефективність перетворення сонячної енергії у хімічну енергію водню.

Крім цього, важливою особливістю фотоелектрохімічних систем є можливість акумулювати „сонячний” водень на катоді, оминаючи стадію одержання газоподібного водню. Для цієї мети перспективно використати в якості катоду сплави, що можуть утворювати сполуки з воднем - металогідриди (МН). Перевагою таких сплавів є те, що протікання реакції переносу заряду с подальшим поглинанням водню по реакції (2) реалізується в області більш анодних потенціалів і з більшими швидкостями, ніж виділення водню на Pt електроді по реакції (1) (рис.1):



Тому для реалізації загального електрохімічного процесу необхідна більш низька перенапруга.

## Отримання водню

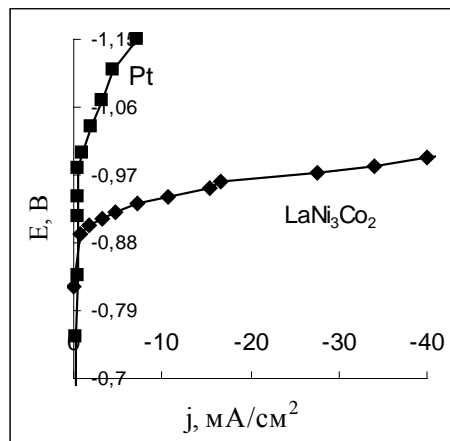


Рис. 1. Катодні криві, одержані в 30% розчині КОН на електродах з Pt і сплаву  $\text{LaNi}_3\text{Co}_2$  відносно окисно-ртутного електроду (о.р.е.)

МН є перспективними матеріалами для зберігання водню, тому їх застосування дозволяє накопичувати водень одразу у зручній технологічній формі. Такі сплави можуть забезпечити тривале зберігання водню для його подальшого використання, наприклад, у паливних комірках та інш. Фотоелектрохімічні системи, у яких можливо використовувати напівпровідникові аноди, чутливі до видимого спектру сонячного світла, та катоди, що ефективно поглинають водень, представляють собою новий напрямок у створенні систем для одержання та акумулювання „сонячного” водню.

Розробці та дослідженню таких фотоелектрохімічних систем присвячені наступні розділи цієї статті, при чому основна увага буде приділятися результатам, одержаним для нових фотоелектрохімічних систем, в яких відбувається акумулювання „сонячного” водню. При розробці таких систем необхідно було створити та провести комплексне дослідження матеріалів фотоанодів та катодів та вивчити фактори, які впливають на ефективність їх сумісної роботи у ФЕХ комірці.

### Фотоаноди та фотоелектрохімічна комірка для одержання „сонячного” водню

Можливість використання МН-катодів для одержання та акумулювання „сонячного” водню у фотоелектрохімічній системі вперше була розглянута у роботі [5] на прикладі металогібридно-повітряної комірки. Фотоанодом у ній служив  $\text{SrTiO}_3$ , а катодом – сплав на основі  $\text{LaNi}_5$ . При зарядці батареї сонячним світлом відбувалося відновлення водню на катоді та його акумулювання в матеріалі МН катода. Фотострум у комірці був невеликий -  $0,6 \text{ mA/cm}^2$ , що пов'язане з великою забороненою зоною  $\text{SrTiO}_3$  ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ). У цій роботі, а також у роботі [6], де також використаний  $\text{SrTiO}_3$ , процес акумулювання водню був мало ефективним через використання широкозонного

## Отримання водню

фотоаноду. Для ефективного перетворення енергії сонячного світла в хімічну енергію водню при використанні напівпровідникових електродів з невеликою шириною забороненої зони авторами робіт [9-13] була запропонована ФЕХ комірка з розділеними за допомогою катіонообмінної мембрани анодним та катодним просторами (рис.2).

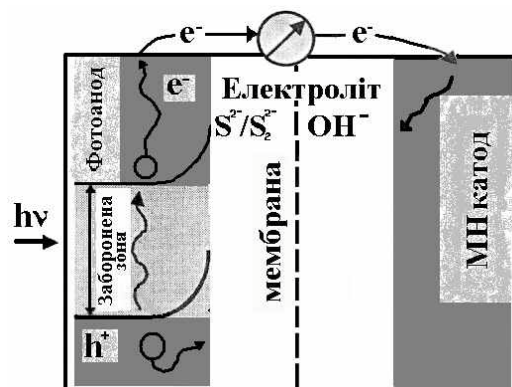


Рис.2. Схема фотоелектрохімічної комірки для акумулювання водню

У цій комірці у якості фотоанодів використовувались епітаксиальні плівки GaAs ( $E_g=1,43$  eV ), монокристали InP ( $E_g=1,28$  eV ), та полікристалічні плівки CdSe ( $E_g=1,72$  eV ) і  $CdSe_xTe_{1-x}$  ( $E_g=1,47$  eV при  $x=0,65$ ) з електронним типом провідності. Для збільшення фотокорозійної стійкості напівпровідниковий електрод поміщали в полісульфідний розчин з добавками селенід- йонів, а МН- електрод - в 30 % розчин КОН. При освітленні фотоаноду водень акумулюється на катоді відповідно до реакції:  $M + H_2O + e^- \rightarrow OH^- + MH$ , а на аноді відбувається окиснення сульфід- та селенід-іонів:  $2S^{2-}(Se^{2-}) + 2p^+ \rightarrow S_2^{2-}(Se_2^{2-})$ .

Для акумулювання водню в об'ємі МН- електрода з максимальною ефективністю фотопотенціал фотоелектродів при максимальній віддачі потужності  $E_{\phi}^{макс}$  повинен становити, в залежності від складу МН катода,  $\sim -1,04 \div -1,08$  В (відн. х.с.е.) [9-13]. Для вузькозонних напівпровідникових електродів значення  $E_{\phi}^{макс}$  було меншим, тому основними завданнями досліджень було збільшення фотопотенціалу електродів  $E_{\phi}^{макс}$ , пов'язаного зі значеннями їх потенціалу плоских зон  $E_{пз}$  [4]. Було встановлено, що після формування на поверхні напівпровідникових електродів GaAs, InP, CdSe та  $CdSe_xTe_{1-x}$  так званих квантових крапок (металевих – Pt, Au, Zn та напівпровідникових – CdS, ZnS) вольт-амперні характеристики електродів при освітленні суттєво поліпшуються, що призводить до зсуву величини  $E_{\phi}^{макс}$  (рис.3).



## Отримання водню

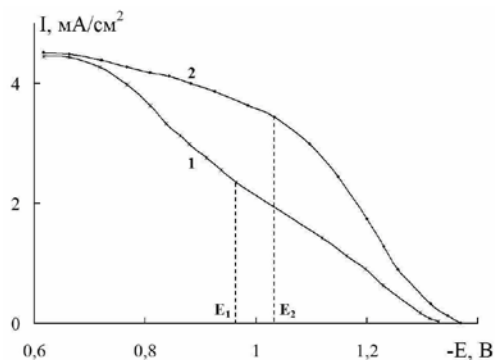


Рис.3. Залежність фотоструму  $I$  від потенціалу  $E$  (для вихідного GaAs- електрода (1) і модифікованого платиною (2) у розчині  $1\text{M Na}_2\text{S} + 1\text{M NaOH} + 1\text{M S}$ .

На рис.4 приведені типові розрядні характеристики МН електроду на основі сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  при його заряді у фотоелектрохімічній комірці, що містила немодифікований електрод на основі епітаксialної плівки GaAs та електрод, модифікований Pt, які заряджали МН катод за один і той же час - 20 годин.

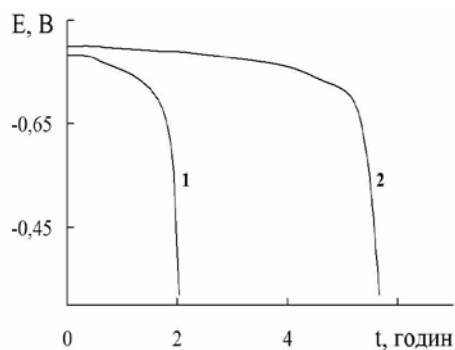


Рис.4. Розрядні характеристики електроду на основі сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (вага сплаву в електродах 0,2 г) при використанні в процесі заряду GaAs-фотоаноду: 1- вихідний GaAs; 2- модифікований Pt. Струм розряду  $I_{\text{розр}}=7 \text{ mA}$ .

З порівняння розрядних кривих видно, що при використанні GaAs- електрода з модифікованою Pt поверхнею (крива 2) розрядна характеристика істотно поліпшується, тому що після модифікування GaAs наночастинками платини режим заряду МН-електродів ставав близьким до оптимального.

Для встановлення причин, які призводять до збільшення ефективності процесу акумулювання водню на GaAs- та InP-електродах, був досліджений вплив поверхневих квантових крапок різної природи на величину потенціалу плоских зон, рекомбінаційні характеристики електродів та спектральні залежності квантового виходу фотоструму [9-11,13]. По залежності зворотного квадрата високочастотної ємності від потенціалу показано, що на модифікованих електродах спостерігалось збільшення потенціалу плоских зон  $E_{\text{пз}}$  на 0,15-0,35 В у катодну область незалежно від природі квантової

## Отримання водню

крапки, що у свою чергу приводило до збільшення фотопотенціалу  $E_{\text{ф}}$ . Можна припустити, що цей ефект пов'язаний зі зростанням поверхневої енергії для наночастинок, що призводить до підвищення поверхневої енергії напівпровідникового електроду й підвищення його компромісного потенціалу в негативну область. З вимірювань кінетики релаксації фотопотенціалу при імпульсному лазерному збудженні на цих електродах знайдено, що кінетика спаду фотопотенціалу  $E_{\text{ф}}(t)$  залежала від стану поверхні напівпровідникового електроду: спостерігалися 2 ділянки на  $(E_{\text{ф}} - t)$ - залежності ( $t_{1/2} \leq 10\text{-}15$  мкс і  $t_{1/2} \geq 2\text{-}3$  мс), що характеризують «швидкі» і «повільні» центри рекомбінації. Збільшення впливу ділянки швидкої рекомбінації на кінетику процесу релаксації фотопотенціалу було більш сильним при катодних потенціалах, що вказує на зростання швидкості поверхневої рекомбінації при зменшенні потенційного бар'єра для електронів, відповідно до теорії мономолекулярної рекомбінації для напівпровідника n-типу. Природа локальних центрів, відповідальних за ефекти, які спостерігаються на електродах, може бути обумовлена поверхневими дефектами кристалічної ґратки, адсорбованим на поверхні киснем, а також поверхневими оксидами, що мають складну структуру, дисоціація яких при великих рН приводить до збільшення щільності «швидких» центрів рекомбінації. Модифікування поверхні наночастинами приводило до блокування центрів рекомбінації на поверхні, що проявлялося в збільшенні характеристичного часу «швидкої» та «повільної» релаксації і зростанню амплітуди фотопотенціалу, тобто збільшенню фоточутливості електроду. Про зменшення концентрації поверхневих рекомбінаційних центрів свідчило також зменшення частотної дисперсії диференціальної ємності на модифікованих електродах.

Після модифікування поверхні електродів відбувалося також збільшення величини квантового виходу фотоелектрохімічного струму  $\eta_i$  в широкому спектральному діапазоні (рис. 5),

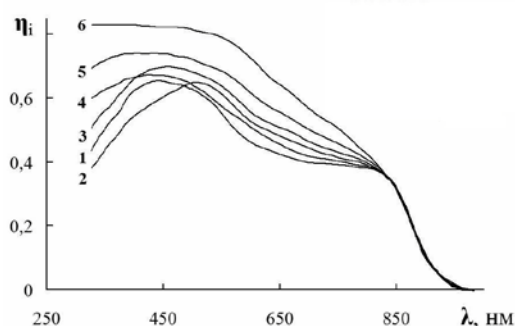


Рис. 5. Спектральна залежність квантового виходу фотоелектрохімічного струму  $\eta_i$  для GaAs електроду, поверхня якого модифікована Pt (2), Zn (3) Au (4) і CdS (5); (1)- вихідний електрод; (6)- теоретична залежність  $\eta_i(\lambda)$ . Розчин 1н. NaOH, потенціал  $E = 0,4$  В (відн.х.с.е.).

## Отримання водню

при цьому модифікування поверхні наночастинами Pt приводило як до зростання  $\eta_i$  у видимій області спектра так і до його спаду в ультрафіолетовій області. Аналіз залежності  $\eta_i(h\nu)$  проводився з урахуванням того фактора, що сумарний фотострум через міжфазну межу поділу складається зі струму неосновних носіїв заряду (діркового фотоструму  $i_p(\lambda)$ ) для напівпровідника з n-типом провідності) і струму основних носіїв заряду (електронного фотоструму  $i_e(\lambda)$ ):  $i(\lambda) = i_p(\lambda) - i_e(\lambda)$ . Було показано, що модифікування поверхні GaAs наночастинами металів та напівпровідників, крім зменшення поверхневої рекомбінації, приводило також до збільшення каталітичної активності поверхні. При цьому наночастинки Pt, які мають високу каталітичну активність, стимулювали також протікання фотокатодних реакцій (відновлення водню чи сульфід-йонів), що призводило у деяких випадках до зменшення величини  $\eta_i$  в ультрафіолетовій ділянці спектра. Ефективність акумулювання водню оцінювали для модифікованих Pt GaAs-електродів по відношенню розрядної ємності до зарядної та по кількості водню, що виділявся при нагріванні МН катодів. К.К.Д. перетворення сонячної енергії в хімічну енергію водню становив 6-8 %.

Слід відмітити, що з досліджених електродів найбільш стійкими проти фотокорозії виявилися полікристалічні сполуки CdSe та  $Cd_xTe_{1-x}$  при використанні у анодному просторі ФЕХ комірки сульфиду натрія з домішками селенід-йонів. Перевагою цих сполук є також відносно проста технологія одержання, що повинно суттєво позначатись на собівартості одержаного водню. Плівки CdSe для фотоелектрохімічної комірки, у якій енергія світла перетворюється в енергію зв'язаного водню, були отримані катодними електроосадженням на Ti-підкладку з водних розчинів електролітів, які містять іони  $Cd^{2+}$  і  $H_2SeO_3$  [13]. Термообробка отриманих плівок на повітрі на протязі 15-30 хв при температурі 450-600 °C сприяла окислюванню надлишкового кадмію й зниженню концентрації донорних центрів ( $N_D$ ) у матеріалі на два порядки, без чого використання його як фотоелектроду виявляється малоефективним. Оптимальний розмір кристалітів у плівці CdSe після рекристалізації повинен бути 0,5-1 мкм. Полікристалічні плівки  $CdSe_{0.65}Te_{0.35}$  одержували шляхом розпилення спиртової суспензії здрібненого порошку CdSe, CdTe,  $CdCl_2$  на спеціально підготовлену Ti –підкладку. Електроди відпалювали в повітряній атмосфері при 470÷600 °C. Товщина плівки мала значення ~2-3 мкм. Активування анодів проводили в електроліті, що містив розчин HCl і  $HNO_3$ . Для підвищення ефективності фотоперетворення поверхня напівпровідникових електродів піддавалася обробці в розчині, що містив  $Zn^{2+}$  і додатково оброблювалась у розчині  $Na_2S$ . Після такої обробки цинк на поверхні, по даним рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, перебуває в

## Отримання водню

зарядовому стані 0 і +2. Після модифікування в розчині  $Zn^{2+}$  величина  $E_{\text{ф}}^{\text{макс}}$  збільшилася у катодну область на 0.15 - 0.20 В, у результаті чого режим заряду МН-електрода був близьким до оптимального. На модифікованих плівках спостерігалось збільшення квантового виходу фотоелектрохімічного струму в широкій спектральній області, при цьому його величина досягала значень  $\eta_i = 0,7$ .

### Розробка та дослідження характеристик катодних матеріалів

Розробка катодних матеріалів, на яких кінетика сорбції водню була б оптимізована з характеристиками фотоанодів для забезпечення максимальної ефективності роботи ФЄХ системи, є дуже актуальною. Необхідною умовою для фотозаряду є досягнення достатньої різниці потенціалів між МГ катодом і напівпровідниковим анодом, тобто максимальний зсув в анодному напрямку рівноважного потенціалу формування гідриду катода ( $E_{\text{М/МН}}$ ) при одночасно максимально можливому катодному значенні фотопотенціала анода. Відомо, що величина  $E_{\text{М/МН}}$  реакції (2) залежить від ентальпії гідридоутворення [14]. Це дозволяє змінювати цей потенціал вибором водень сорбуючого матеріалу з відповідними термодинамічними характеристиками. На жаль, матеріали з великою ентальпією гідридоутворення і більш анодним  $E_{\text{М/МН}}$  можуть мати гірші кінетичні характеристики. З огляду на те, що каталітична активність поверхні до реакцій виділення водню, а, отже, і кінетичні характеристики, особливо в області потенціалів, близьких до  $E_{\text{ф}}^{\text{макс}}$ , дуже важливі для МГ катодів, що працюють у парі з фотоанодами, одержання таких даних вкрай необхідно. Таким чином, проблема полягає у виборі матеріалу, який би мав оптимальні термодинамічні та кінетичні характеристики та високу ємність по водню.

Базуючись на аналізі публікацій в галузі фотоелектрохімічного отримання водню та використання інтерметалічних сорбентів водню типу  $AB_5$  в якості катодів електрохімічних комірок у лужному електроліті, модельною речовиною при розробці нових водень сорбуючих матеріалів звичайно розглядається інтерметалід  $LaNi_5$ . Аналіз наявних в літературі даних свідчить, що властивості МГ матеріалів суттєво залежать від їхнього складу, навіть від дуже малих добавок тих або інших елементів [15,16].

В даній роботі вперше ставиться питання про комплексне вивчення усіх процесів, що відповідають за ефективність металогідридів при їх використанні, як катодів у ФЕХ комірках, а також вплив на ці процеси легування, стану поверхні, кристалічної структури. У науковому плані був потрібен теоретичний аналіз причин впливу природи і вмісту окремих компонентів і їхнього сполучення на термодинамічні та електрохімічні властивості ІМС у лужному електроліті.

## Отримання водню

Дослідження впливу природи заміщаючого компонента (Co, Mn, Al) в сплавах типу  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Me}_x$  показало, що чим більше атомний радіус елемента, що заміщає нікель в  $\text{LaNi}_5$ , тим більшою мірою збільшується об'єм елементарної комірки ( $V_{\text{ком.}}$ ) сплавів і ентальпія утворення /розкладу ( $\Delta H$ ) гідридів (табл.1). Вплив на ці характеристики зростає в послідовності  $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Mn} < \text{Al}$ . Обробка отриманих даних в координатах  $E_{\text{М/МН}} - \Delta H$  показала, що залежність між цими величинами носить лінійний характер, тобто чим вища стабільність гідриду, який утворюється, тим більш анодне значення рівноважного потенціалу гідрування/дегідрування йому відповідає (рис. 6) [17].

**Таблиця 1. Термодинамічні, електрохімічні та сорбційні характеристики сплавів  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Me}_x$**

N п/п	Сплав	$V_{\text{яч.}}, \text{Å}^3$	$\Delta V, \%$	$\Delta H_{\text{дес.}} \text{ кДж/моль } \text{H}_2$	$E_{\text{М/МН}}, \text{В}$	$C_{\text{раз}},^* \text{ мА.ч/г}$	$i_{-0.96\text{В}}^{**}, \text{ мА/см}^2$
1	$\text{LaNi}_5$	86,92	-	31,6	-0.94	220	-6.2
2	$\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}$	88,13	1.4	37,3	-0.93	250	-13.2
3	$\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$	88,29	1.6	36,40	-0.92	315	-22.0
4	$\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$	88,68	2.0	39,75	-0.91	320	-22.5
5	$\text{LaNi}_{4,0}\text{Al}_{1,0}$	90,00	3.5	52,10	-0.85	260	-
	$\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{0,1}$ -ПІІ	88,85	2,2	-	-0.93	220	-15,0
	$\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{0,1}$ -МГ	89,07	2,5	-	-0.92	270	-20,6
6	$\text{LaNi}_{3,4}\text{Co}_{1,2}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,1}$	88,56	1,9	39.04	-0.91	270	-18,2
7	$\text{MmNi}_{3,5}\text{Co}_{0,7}\text{Al}_{0,8}$	87,34	0.5	47,2	-0.90	360	-28
8	$\text{MmNi}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Al}_{0,2}$	86,94	0	-	-0.92	380	-34

\*- розрядна ємність у 3-му циклі, \*\* - струм при  $E_{\text{ф}}^{\text{макс}}$  максимальної фотовіддачі потужності

Дослідження кінетичних характеристик катодного процесу в області потенціалів заряду електродів показало, що при частковому заміщенні нікелю в  $\text{LaNi}_5$  на Co, Al, Mn спостерігається значне прискорення катодного процесу з одночасним зниженням перенапруги його протікання, збільшуються токи обміну по водню. З ростом числа циклів заряд/розряд спостерігається підвищення каталітичної активності поверхні, внаслідок цього полегшується поглинання водню сплавом, особливо, при введенні Mn і Al, що дозволяє отримати високі розрядні ємності вже в початкових циклах заряд/розряд (табл.1).

В області потенціалів, що відповідають  $E_{\text{ф}}^{\text{макс}}$  (-0.95...-0.96В), катодні токи на сплаві  $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}$  в 2, а на сплавах  $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$  і  $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$  – в 4-5 рази більше, ніж на  $\text{LaNi}_5$  електроді (табл1). Покращення кінетики процесу гідрування, скоріше за все, можна пов'язати з вкладом в енергетичний стан поверхні атомів Al, Mn і Co, що мають більш високі, ніж Ni, потенціали іонізації, а також з можливим селективним розчиненням компонентів сплаву (Mn,La,Al) у лужному середовищі та формуванням субшару нанокристалічного, каталітично активного нікелю [18].

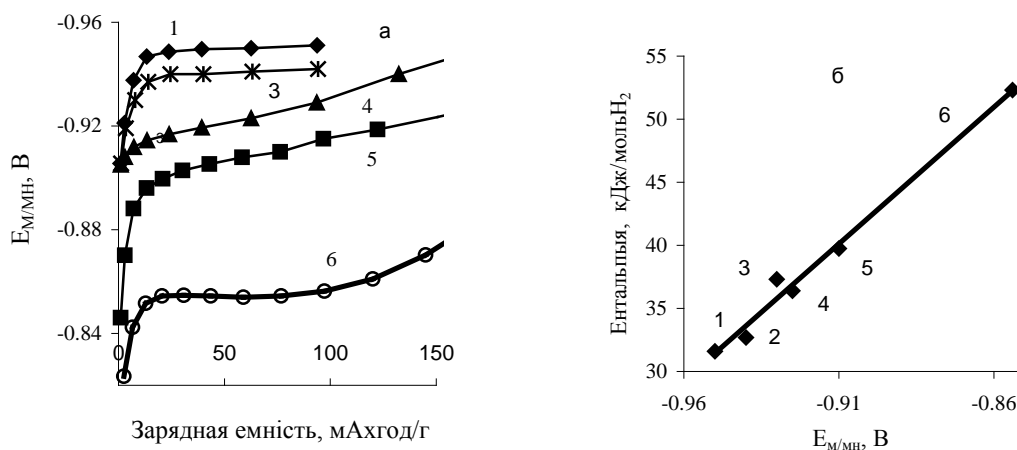


Рис.6. Залежність рівноважного потенціалу гідридоутворення ( $E_{M/MH}$ ) від складу (а) и ентальпії дегідрування (б) сплавів (відносно о.р.е.)

1 -  $LaNi_5$ , 2 –  $LaNi_{4.5}Co_{0.5}$ ; 3 –  $LaNi_{2.5}Co_{2.5}$ ; 4 -  $LaNi_{4.5}Mn_{0.5}$ ; 5 -  $LaNi_{4.5}Al_{0.5}$ ; 6 -  $LaNi_{4.0}Al_{1.0}$

Таким чином, часткове заміщення нікелю в  $LaNi_5$  всіма представленими елементами дозволяють отримати сплави з більш низьким рівноважним тиском дисоціації гідридних фаз ( $< 0,098$  Мпа) і покращеними кінетичними характеристиками. Вплив на ці показники зростає у послідовності  $Ni < Co < Mn < Al$ . В той же час, встановлено, що збільшення об'єму елементарної ґратки при електролітичному гідруванні змінювалося в послідовності  $Co < Al < Mn < Ni$ , а цикlostійкість алюміній вміщуючих сплавів з ростом останнього знижувалася. Таким чином, введенням жодного із досліджених заміщуючих Ni компонентів не можливо забезпечити весь необхідний комплекс характеристик для ефективного накопичення водню в ФЄХ системі.

Відомо, що введення малих домішок Al (0,1-0,3 ат.) покращує характеристики сплавів  $LaNi_{2.5}Co_{2.5-x}Al_x$  [15]. Сплав  $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$  було одержано двома методами: електродуговим плавленням (ПЛ) та порошковим (МГ) по технології [20]. Введення Al в литий сплав практично не покращує характеристики базового сплаву (табл.1) [21]. Сплав, отриманий порошковим методом (МГ), по ряду характеристик перевищує литий матеріал: легше активується, процес заряду протікає з більш низькою перенапругою, що дозволяє проводити заряд токами високої щільності (до  $20$   $mA/cm^2$ ), демонструє більшу сорбційну ємність по водню (на 30 % вище) і створює більш міцний гідрид. Таким чином, технологія одержання сплавів дозволяє регулювати їх характеристики з метою оптимізації.

## Отримання водню

Дослідження електрохімічних характеристик сплаву  $\text{LaNi}_{3,4}\text{Co}_{1,2}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,1}$  показали, що величини  $V_{\text{ком.}}$ ,  $\Delta H$  і  $E_{\text{М/МН}}$  дуже близьки тим, що одержані на потрійному сплаві  $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$ , тобто вплив Al на ці характеристики є визначальним (табл.1). По кінетичним та сорбційним характеристикам сплав  $\text{LaNi}_{3,4}\text{Co}_{1,2}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,1}$  не уступає сплавам з високим вмістом Co, а тому має перевагу по вартості.

Відомо, що часткова заміна La на мішметал в сплавах на основі  $\text{LaNi}_5$  дозволяє істотно понизити в них вміст Co (з 30 до 10 мас.%), а, отже, також зменшити вартість сплаву [22]. Проте таке заміщення часто приводить до погіршення ряду деяких характеристик сплавів, зокрема, до зростання рівноважного тиску водню в гідриді [23]. У Україні є власні ресурси рідкоземельних металів, у тому числі і мішметалу, який має наступний склад: La – 20-25 %, (Pr+Nd) – 10-15 %, Ce -48-55 %, Dy 0,5-1.0 %, Sm – 1.0-1.5 %. Тому досліджена можливість забезпечення високого рівня сорбційних і електрохімічних характеристик сплавів, що містять мішметал такого складу, при одночасному частковому заміщенні в сплавах Ni на Al, Mn, Co.

Результати комплексного дослідження 2-х сплавів:  $\text{MmNi}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Al}_{0,2}$  та  $\text{MmNi}_{3,5}\text{Co}_{0,7}\text{Al}_{0,8}$  показали, що заміщення La мішметалом призводить до значного зменшення параметра  $a$  і об'єму елементарної ґратки сплаву та, як наслідок, до відсутності кореляції між величинами  $V_{\text{ком.}}$  і  $\Delta H$  як на потрійних сплавах (табл.1) [24]. Ентальпія дегідрування сплаву  $\text{MmNi}_{3,5}\text{Co}_{0,7}\text{Al}_{0,8}$  майже на 20-30% вище, ніж на  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  і Co заміщених сплавах (до 2,5 атомів Co) і близька до значень  $H_{\text{МН/М.}}$ , характерних для потрійних сплавів  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  (табл.1). Рівноважний потенціал утворення і розпаду гідриду сплаву  $\text{MmNi}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Al}_{0,2}$  на 20 -30 мВ негативний, ніж у сплаву  $\text{MmNi}_{3,5}\text{Co}_{0,7}\text{Al}_{0,8}$  (табл.1), що, скоріше за все, пов'язано з меншим впливом марганцю на цю характеристику (табл.1) і низьким вмістом Al в сплаві. Електроди обох сплавів  $\text{MmNi}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Al}_{0,2}$  і  $\text{MmNi}_{3,5}\text{Co}_{0,7}\text{Al}_{0,8}$  мають високу сорбційну ємність в перших 3-х циклах (350-415 мА.ч/г). При потенціалі, що відповідає фото потенціалу оптимальній віддачі потужності у фото системі, сплави можуть ефективно заряджатися токами до 20 мА/см<sup>2</sup>. Таким чином, заміщення лантану (часткове або повне) на мішметал у сплаві  $\text{LaNi}_5$  при вдалому сполученні компонентів, що заміщають Ni, дозволяє створити сплави з комплексом електрохімічних характеристик, необхідних для роботи в якості катода у ФЕХ-комірці.

### Дослідження роботи ФЕХ комірки в умовах сонячного освітлення

Нами було розроблено конструкція і виготовлена фотоелектрохімічна (ФЕХ) комірка, у якій в якості фотоанода використані CdSe та  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  електроди, що

## Отримання водню

знаходиться в полісульфідному розчині, а як катод – композиції сплавів типу  $AB_5$  у розчині 30% КОН [25]. Конструкція комірки дозволяла проводити контроль величин фотоструму, потенціалів фотоанода і катода в процесі роботи, і проводити подальший розряд катода безпосередньо в комірці.

Для роботи у парі з фотоанодами були досліджені композитні катода, які виготовлені із сумішей сплавів типу  $AB_5$  (табл.1), електрохімічні характеристики яких приведені у роботі [25].

**Таблиця 2. Склад досліджених композитних катодів і значення розрядної ємності**

Назва катода	Вміст	$C_{роз.}$ , мА×год/г
K1	$LaNi_{4,5}Mn_{0,5} + LaNi_{4,0}Al$	250
K2	$LaNi_{4,0}Al + MnNi_{3,5}Co_{0,7}Mn_{0,4}Al_{0,4}$	280
K3	$LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1} + LaNi_{4,5}Mn_{0,5}$	240
K4	$LaNi_{4,5}Mn_{0,5} + LaNi_{4,5}Al_{0,5}$	265
K5	$LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$	230

При випробуванні модифікованої ФЕХ комірки в реальних умовах освітлення (Крим) були одержані дані про поведінку анодів и катодів та характер зміни генеруємого фототока в процесі роботи системи при використанні різних пар анод-катод (табл.3). Встановлено висока стійкість цих характеристик в процесі роботи ФЕХ системи в умовах стійкості потоку світла. На анодах генерувалися фототоки 2.0-2.5 мА/см<sup>2</sup>, що майже вдвічі вище токів, які одержані на CdSe анодах. Встановлено, що в обох досліджених системах 85-98% заряду, що генерується, витрачається на накопичення водню катодами, а ефективність перетворення енергії сонячного світла в хімічну енергію водню досягала 4%.

**Таблиця 3. Електрохімічні характеристики ФЕХ комірки при роботі різних пар анод-катод залежно від погодних умов**

Пара анод-катод	Потенціали, В				$\Delta E^{**}$ , В	Максимальний фотострум, мА Погодні умови
	Розімкнутий ланцюг		Потенціал на плато			
	$-E_{ан}$ , В	$-E_{кат}$ , В	$-E_{ан}$ , В	$-E_{кат}$ , В		
CdSe-K1	1,09	0,820	1,02	0,89	0,13	1,2; ясно
A1*-K2	1,11	0,85	0,960	0,93	0,035	3,30; ясно
A1-K3	1,14	0,70	0,966	0,935	0,031	3,65; ясно
A1-K4	1,12	0,63	0,965	0,930	0,035	3,35; ясно
A1-K5	1,09	0,84	0,945	0,920	0,025	2,85; серпанок + хмари

\* - модифікований фотоанод  $CdSe_{0,65}Te_{0,35}$ ; \*\* -  $\Delta E = E_{кат} - E_{ан}$



\* \* \*

Розроблена фотоелектрохімічна комірка з розділеними катіонообмінною мембраною анодним та катодним просторами для одержання та акумулювання водню. Показано, що в такій комірці можуть бути використані напівпровідникові фотоаноди, які ефективно поглинають видиме сонячне світло. Встановлено, що модифікування поверхні фотоанодів GaAs, InP, CdSe і CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> наночастинками Pt, Au, Zn, CdS та ZnS призводить до зменшення рекомбінації носіїв заряду, збільшення потенціалу плоских зон, каталітичної активності поверхні та квантового виходу фотоелектрохімічного струму при акумулюванні водню.

Для акумулювання водню у ФЕХ комірці використані інтерметалічні сполуки на базі сплаву LaNi<sub>5</sub>. Показано, що вплив природи елемента, що заміщає нікель в сплавах LaNi<sub>5-x</sub>Me<sub>x</sub> (M=Al,Co,Mn), на величини  $V_{\text{ком}}$ ,  $\Delta H$  та  $E_{\text{M/МН}}$  зростає в послідовності Ni<Co<Mn<Al, а залежності у координатах  $V_{\text{яч}}-\Delta H$  і  $E_{\text{M/МН}} - \Delta H$  мають лінійний характер. Заміщення лантану (часткове або повне) на мішметал у сплаві LaNi<sub>5</sub> при вдалому сполученні компонентів, що заміщають Ni, дозволяє створити сплави La(Mm)Ni<sub>5-x-y-z</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub> з комплексом електрохімічних характеристик, необхідних для роботи в якості катода у ФЕХ комірці.

Проведені дослідження ФЕХ комірки для різних пар анод-катод. Встановлено, що 85-98% заряду, що генерується на фотоаноді, витрачається на накопичення водню катодами, а ефективність перетворення енергії сонячного світла в хімічну енергію водню досягала 8% при використанні епітаксialних плівок GaAs та 4% - для полікристалічних плівок CdSe<sub>0.65</sub>Te<sub>0.35</sub>.

### Перелік посилань

1. Bak T., Nowotny J., Rekas M. and et.al. Photoelectrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. International J. Hydrogen Energy 2002;27:985-1111.
2. Miller E.L., Paluselli D., Marsen B. and et.al. Development of reactively sputtered metal oxide films for hydrogen-producing hybrid multijunction photoelectrodes. Solar Energy Materials and Solar Cells 2005; 88:131-144.
3. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. International J. Hydrogen Energy 2007;32:2664-2672.
4. Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. М.: Химия; 1990. 176 с.

5. Akuto K., Sakurai Y. A photorechargeable metal hydride/air battery. *J. Electrochem. Soc.* 2001;148: A121-A125.
6. Wang G.T., Tu J.P., Wang X.L. and et.al. Photochargeability of SrTiO<sub>3</sub>/Ni/hydrogen storage alloy
7. Русецкий И.А., Колбасов Г.Я., Данько Д.Б., и др. Фотоэлектрохимическая система для накопления водорода на основе модифицированного платиной GaAs-электрода. // Укр. хим. журн. 2004;70:44-46.
8. Solonin Yu.M., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. and et.al.. Hydrogen storage in metal hydride under action of sunlight. *Fuel Cell Technologies: State and Perspectives.* Sammes N., Smirnova A., Vasylyev O., editors. NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry, 2005;202:193-198.
9. Русецкий И.А., Колбасов Г.Я., Данько Д.Б. и др. Фотоэлектрохимические свойства GaAs-электрода, модифицированного Zn и Pt. *Укр. хим. журн.* 2006;72:62-64.
10. Солонін Ю.М., Русецкий І.А., Данько Д.Б. Фотоелектрохімічний елемент з накопиченням водню. Патент України №75975. Бюл. № 6, 2006 р.
11. И.А. Слободянюк, И.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов и др. Фотоэлектрохимическая система для аккумуляирования водорода на основе селенида кадмия и сплава LaNi<sub>2,5</sub>Co<sub>2,4</sub>Al<sub>0,1</sub>. *Укр. хим. журн.* 2008;74:58-60.
12. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М., “Химия”; 1988. с.400.
13. T.Sakai, K.Oguro, H.Miiyamura et all. Some factors affecting the cycle lives of LaNi<sub>5</sub>-based alloy electrodes of hydrogen batteries. *J.Less-Common Metals*1990; 161, №2:193-202.
14. J.J.Willems and H.J.Buschow.From permanent magnetics to rechargeable hydride electrode *J.Less.-Common Metfls* 1987; 129,№1:13-30.
15. L.G. Shcherbakova, Yu.M. Solonin,Ye.N. Severyanina. Influence of metal substitute on electrochemical and sorbtion characteristics of LaNi<sub>5</sub> based alloys. *Nanomaterials in Cleaner Energy Hydrogen Systems* 2008:645-650.
16. J.Hiroshi, M.Masayoshi, M.Masao, Y.Yuhio. *J.Electrochem. acta* 1997; 42, №7: 1087-1091.
17. Sakai T., Mijamura H., Kato A. at all. The influence of small amount of added elements on varios anode performance characteristics for La<sub>2,5</sub>Co<sub>2,5</sub>-based alloys. *J.Less-Common Metals*1990;159:127-139.
18. Solonin Yu.M., Skorochod V.V., Solonin S.M. at al. Development of multicomponent hydride-forming alloys type AB<sub>5</sub> with controlled ungomogeneous structure. *Functional Materials* 1999; 6, №2: 283-287.

## ***Отримання водню***

19. Щербакова Л.Г., Солонін Ю.М. та Добровольський В.Д. Дослідження впливу технології одержання на структуру, електрохімічні та технологічні характеристики сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ . Науковий вісник Чернівецького університету. Хімічні науки 2008: 98-101.
20. M.Kowa, Kawano H., Matsumoto I. and Yanagihara N. Europatent Appl. 0271043, 1987.
21. Lichtenberg F., Kohler U., Folser A. et al. Development of  $\text{AB}_5$  type hydrogen storage alloys with low Co content for rechargeable Ni-MH batteries with respect to electric vehicle applications. J.Alloys and Compounds 1997; 253-254: 570-573.
22. Щербакова Л.Г., Солонин Ю.М., Муратов и др. Использование интерметаллических соединений типа  $\text{MmNi}_{5-x-y-z}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Mn}_z$  в качестве накопителей водорода в фотоэлектрохимических и электрохимических системах. Доклады XI международной конференции ICHMS'2009. АНЕУ, Киев, 2009. с.224-227.
23. Щербакова Л.Г., Колбасов Г.Я., Солонин Ю.М. и др. Фотоэлектрохимическая ячейка для аккумуляирования водорода: характеристики катодов. Там же. с.18-21.

## **1.5. НОВІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ**

Як відомо водень має широке використання в багатьох промислових відновлювальних процесах, водночас на нього покладають надію як на майбутнє екологічно чисте джерело енергії [1, 2], що зумовлює зростаючий інтерес дослідників до пошуків нових та вдосконалення вже існуючих методів його одержання. Основними промисловими методами одержання водню є риформінг вуглеводнів та електроліз води [3,4]. Останній процес є більш привабливим, оскільки він дозволяє використовувати необмежені запаси дешевої сировини та одержувати водень високого ступеню чистоти. Головними напрямками зниження енергозатрат на процеси електролізу води є пошук нових електродних матеріалів та електролітів, які здатні підвищувати ефективність таких процесів. Серед таких матеріалів особливу перспективу можуть мати наноструктуровані електродні матеріали.

Поряд з водою, як одного з головних джерел видобутку водню, все більшу увагу привертає сірководень, що обумовлено нижчими енергозатратами на електролітичне виділення  $H_2$  з  $H_2S$  та великими запасами його в природі (у воді морів та океанів, в природному газі), а також в якості побічного продукту нафтопереробної, хімічної, металургійної промисловості, тощо. Враховуючи це, дана робота проект, поряд з пошуком шляхів підвищення ефективності процесів електролітичного одержання водню з води, була направлена на розробку нових процесів, основаних на електрохімічній конверсії сірководню з одночасним одержанням молекулярного водню та інших комерційно важливих продуктів, що дозволило б суттєво підвищити рентабельність процесів одержання водню із  $H_2S$ .

Одне з гострих питань сучасної водневої енергетики є утилізація діоксиду вуглецю в цінні органічні продукти. Як відомо, серед існуючих альтернативних методів одержання водню зараз найбільше поширення має конверсія метану та ряд інших процесів отримання водню з вуглеводневої сировини, як поки що найбільш дешевих та

енергоекономних. В той же час, одержання водню в таких процесах, при їх масштабуванні, нерозривно пов'язане з утворенням великих кількостей діоксиду вуглецю, що породжує гостру проблему його утилізації. Більшість традиційних методів утилізації  $\text{CO}_2$  є досить енергозатратними, та, як правило, призводять до одержання малоцінних продуктів, а то й до утворення нових відходів. Дана робота була направлена на розробку нових перспективних методів конверсії діоксиду вуглецю, основаних на електрохімічно активованому введенні його в органічні субстрати, зокрема в ацилгалогеніди і фторвмісні іміні, в якості функціональних груп з одержанням таких важливих органічних продуктів як  $\alpha$ -карбонові кислоти та їх ефіри, фторвмісні ароматичні амінокислоти, які мають високий комерційний попит на світовому ринку, та дослідження впливу них електронної будови субстратів, природи матеріалу електродів та середовища на перебіг таких процесів.

### **Дослідження електрохімічних характеристик процесу виділення водню з води на наноструктурованих електродах**

Для промислових електролізерів, для катодного виділення водню, характерна висока поляризація робочого електроду, що спричиняє тим самим значні витрати електричної енергії. Тому основне завдання досліджень у цій області - максимально можливе підвищення ефективності процесу за рахунок зменшення енерговитрат. Для зниження поляризації одним з перспективних підходів може бути використання наноструктурованих електродів, вихід електрону з наночастинок яких значно полегшений [5], що може приводити до зниження перенапруги виділення водню, а також до зростання швидкості процесу за рахунок збільшення ефективної робочої поверхні електроду. З цією метою були вивчені процеси електролітичного виділення водню з водних розчинів на електродах з скловуглецю, які були модифіковані вуглецевими нанотрубками, а також такими металами як паладій та нікель, що здатні каталізувати процес виділення водню. В результаті проведених вольтамперметричних досліджень встановлено, значне підвищення щільності струму та полегшення процесу виділення водню при переході від немодифікованого скловуглецевого електроду до електродів, модифікованих піролітичним графітом та вуглецевими нанотрубками (рис. 1).

## Отримання водню

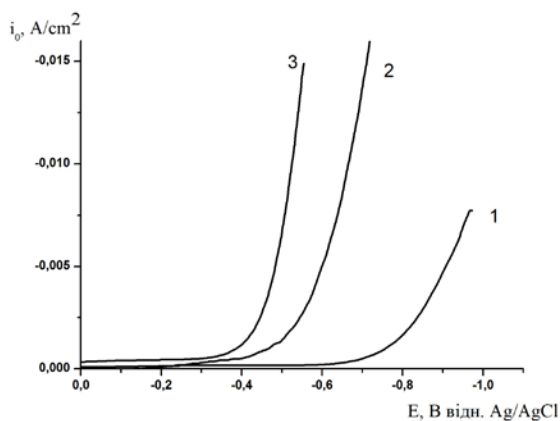


Рис. 1. Поляризаційні криві електрохімічної реакції виділення водню в 0.1 Н сірчаній кислоті 1) скловуглець, 2) скловуглець поверхня, якого модифікована піролітичним графітом, 3) скловуглець, поверхня якого модифікована вуглецевими нанотрубками

На основі отриманих даних розраховані основні кінетичні параметри електрохімічного виділення водню які представлені в табл. 1., де:  $E_{п}$  – початковий потенціал виділення водню,  $\alpha$  – коефіцієнт переносу та струм обміну  $i_0$ .

**Таблиця 1. Кінетичні параметри процесу електрохімічного виділення водню на скловуглецевому електроді, скловуглецевому електроді, модифікованому піролітичним графітом і вуглецевими нанотрубкамв з водного розчину 0,1 Н сірчаної кислоти**

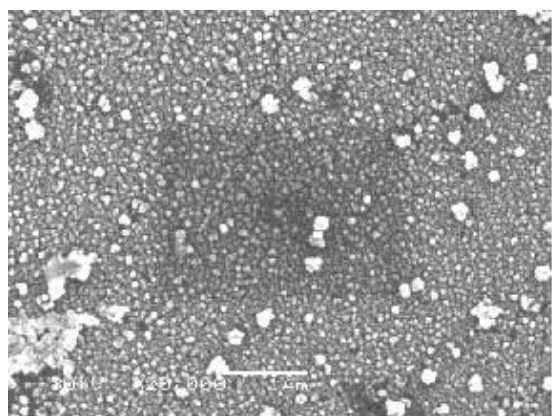
Електрод	- $E_{п}$ , В	Струм обміну $i_0$ , A/cm <sup>2</sup>	$\alpha$
скловуглець	0.75	$1.3 \cdot 10^{-7}$	0.12
скловуглець – піролітичний графіт	0.57	$2.0 \cdot 10^{-6}$	0.15
скловуглець - вуглецеві нанотрубки	0.46	$4.8 \cdot 10^{-5}$	0.20

Як видно, при використанні модифікованих наноструктурованих скловуглецевих електродів, відбувається значний зсув початкового потенціалу процесу утворення водню в анодну область. Спостерігається також і значне збільшення щільності струму обміну, який свідчить про те, що на наномодифікованих скловуглецевих електродах значно полегшується виділення водню. Це може бути пов'язано з тим, що на вуглецевих нанотрубках помітно полегшується процес виходу електрона, а також з значним підвищенням площі контакту електроліту з катодом. Для

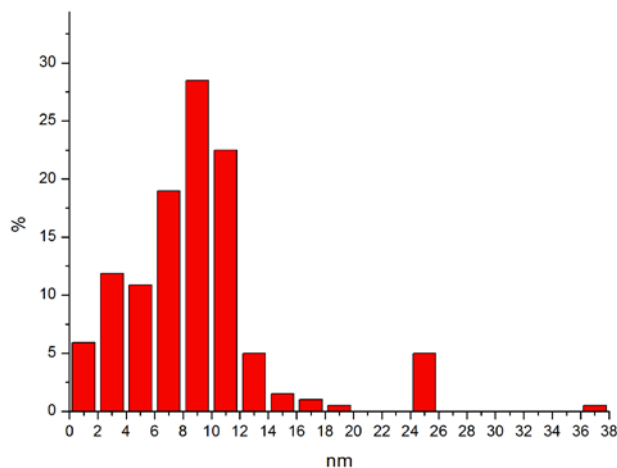
## Отримання водню

лужних розчинів при електрохімічному виділенні водню зберігаються такі ж закономірності, як і для кислих. Так, у водному розчині 6.0 Н NaOH при переході від немодифікованого скловуглецевого електроду до модифікованого вуглецевими нанотрубками має місце зсув потенціалу початку процесу електрохімічного виділення водню в менш катодну область на  $\sim 0.080$  В. В той же час порівняння даних одержаних в кислих та лужних водних розчинах свідчить про те, що в кислих середовищах ефект зсуву потенціалу на наномодифікованих електродах значно більший ( $\sim 0.30$  В), ніж в лужних.

Становило інтерес вивчити модифікування скловуглецевого електроду такими металами як паладій та нікель, що здатні проявляти специфічні властивості до адсорбції водню і каталізувати процес його виділення. З використанням методів циклічної вольтамперометрії, хроноамперометрії та скануючої електронної мікроскопії досліджено процеси осадження нанорозмірних частинок паладію на поверхню скловуглецю та визначені їх оптимальні параметри. Показано, що формування нанорозмірних частинок з високою густиною покриття поверхні електроду відбувається в умовах “миттєвого” зростання кристалів. Такий режим досягається при імпульсній зміні потенціалу електроду і приводить до утворення частинок паладію розміром 2-20 нм. Електронна скануюча мікрофотографія (СЭМ) отриманої поверхні та діаграма розподілу радіусів частинок (програма Карра) представлені на рис. 2. Розраховані значення кількості центрів кристалізації паладію на скловуглецевому електроді складають  $N_0 = 2 \cdot 10^7$  од./см<sup>2</sup>.



а



б

Рис. 2. СЕМ поверхні скловуглецю з осадженим паладієм, отриманим із розчину  $2 \cdot 10^{-3}$  М PdCl<sub>2</sub> в 1М HCl при пропусканні імпульсу струму прямокутної форми (а) та діаграма розподілу розмірів частинок паладію на поверхні скловуглецю (б)

## **Отримання водню**

Проведені електрохімічні дослідження показали, що на модифікованому наночастинками паладію скловуглецевому електроді значення потенціалу початку процесу електрохімічного виділення водню з 6 Н водного розчину NaOH становить – 0.76 В (струм обміну  $i_0 = 1.25 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>,  $\alpha = 0.15$ ), тоді як для немодифікованого електрода цей процес розпочинається при –1.10 В ( $\Delta E = 0.34$  В).

Аналогічні дослідження були проведені для скловуглецевого електрода, модифікованого наночастинками нікелю. Розроблений метод дозволяє одержувати на поверхні скловуглецевого електроду частинки нікелю з розміром 20–140 нм. При цьому встановлено, що у порівнянні із немодифікованим скловуглецевим електродом, на електроді з осадженими на поверхню наночастинками нікелю, процес катодного виділення водню протікає легше. Так, на модифікованому електроді значення потенціалу початку процесу електрохімічного відновлення складає –0.95 В, тоді як для скловуглецевого електрода це значення становить –1.10 В ( $\Delta E = 0.15$  В).

Таким чином, у результаті проведених досліджень розроблено методи модифікації поверхні скловуглецевого катоду вуглецевими нанотрубками, наночастинками паладію та нікелю. Показано, що на наноструктурованих електродах відбувається істотний зсув потенціалу початку процесів електрохімічного виділення водню в анодну область, а також спостерігається значне збільшення струму, у порівнянні з немодифікованим скловуглецевим електродом.

### **Дослідження процесу електрохімічного виділення водню на електродах, модифікованих нанотрубками з нанесеними наночастинками металів**

Вище було показано, що модифікація поверхні скловуглецевого електрода наночастинками металів (Pd та Ni), а також вуглецевими нанотрубками приводить до підвищення ефективності процесів електрохімічного виділення водню з водних розчинів. Враховуючи це, представляло інтерес з'ясувати можливість подальшої інтенсифікації процесів електрохімічного одержання водню за рахунок модифікації поверхні електрода багатопшаровими вуглецевими нанотрубками з нанесеними на них наночастинками металів (Pd, Co, Ni).

З цією метою було розроблено хімічний та електрохімічний методи модифікування скловуглецевого електрода вуглецевими нанотрубками, нанесеними на них часток паладію, нікелю та кобальту.

Для хімічного осадження вуглецеві нанотрубки ( $d=20\text{--}40$  нм) диспергували в кислому розчині солі металу. Відновлення іонів металу здійснювали додаванням в розчин солянокислого гідрозину. При цьому метал осаджувався у вигляді наночасток



## Отримання водню

на поверхні нанотрубок. На рис. 3а, як приклад, приведено електронну мікрофотографію одержаного композиту вуглецевих нанотрубок з наночастинками хімічно осадженого паладію розміром 5-15 нм. Осадження металевого паладію підтверджується електронною грамою зразка, яку наведено на рис. 3б.

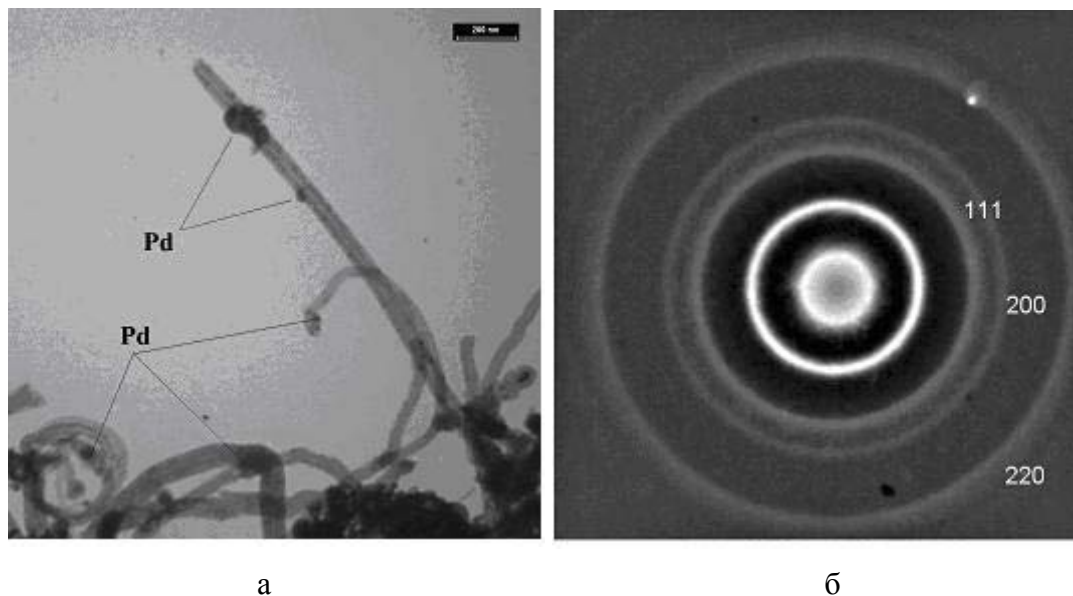


Рис. 3. Електронна мікрофотографія вуглецевих нанотрубок покритих наночастинками нікелю (а) та їх електроннограма (б)

На електроннограмі присутні дифракційні кільця, діаметр яких відповідає міжплощинним відстаням 2.2, 1.9 та 1.4 Å, що згідно з базою даних PDF-2 відповідає металевому паладію з кубічною решіткою Fm3m (№021439). Поряд з хімічними, розроблено електрохімічні способи нанесення паладію та інших металів на вуглецеві нанотрубки, які приводять до подібних результатів.

Вивчення процесів електрохімічного відновлення водню з використанням одержаних вище нанокомпозиційних матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок з нанесеними металами проводили у 0.1 Н водних розчинах сірчаної кислоти методом вольтамперометрії при сканування потенціалу з швидкістю  $5 \cdot 10^{-3}$  В/с. В результаті проведених вольтамперометричних досліджень встановлено, що на скловуглецевих електродах, модифікованих вуглецевими нанотрубками, поверхня яких покрита наночастинками паладію, нікелю або кобальту, має місце істотне полегшення електролітичного виділення водню з води у порівнянні із немодифікованим скловуглецевим електродом (рис. 4, табл. 2).

## Отримання водню

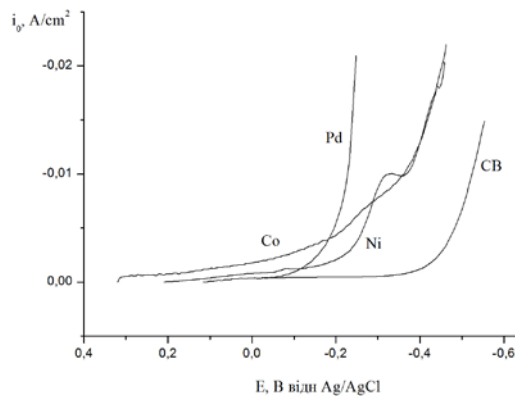


Рис. 4. Поляризаційні криві електрохімічної реакції виділення водню в 0.1 Н сірчаній кислоті: скловуглець, модифікований вуглецевими нанотрубками; скловуглець, модифікований вуглецевими нанотрубками, поверхня яких покрита хімічно осадженим нікелем, кобальтом або паладієм

**Таблиця 2. Кінетичні параметри процесу електрохімічного виділення водню на скловуглецевих електродах, модифікованих вуглецевими нанотрубками та нанотрубками з нанесеними наночастинками металів з водного розчину 0.1 Н сірчаної кислоти**

Образець	$-E_n$ , В	Струм обміну $i_o$ , $A/cm^2$	$\alpha$
вуглецеві нанотрубки	0.46	$4.8 \cdot 10^{-5}$	0.20
вуглецеві нанотрубки, поверхня яких покрита хімічно осадженим кобальтом	0.32	$5.5 \cdot 10^{-5}$	0.13
вуглецеві нанотрубки, поверхня яких покрита хімічно осадженим нікелем	0.30	$6.9 \cdot 10^{-5}$	0.22
вуглецеві нанотрубки, поверхня яких покрита хімічно осадженим паладієм	0.20	$9.0 \cdot 10^{-5}$	0.5

Як видно, початковий потенціал електрохімічного виділення водню на склографітовому електроді, модифікованому вуглецевими нанотрубками з нанесеними металами складає  $E \sim -0.20 \div -0.32$  В (від. Ag/AgCl електроду порівняння), тоді як для електрода, модифікованого лише вуглецевими нанотрубками без вмісту металу він складає  $E = -0.46$  В, а для масивного склографітового електроду його значення становить  $-0.75$  В (табл. 1). На основі отриманих даних, нами були розраховані основні кінетичні параметри виділення водню на модифікованих електродах (табл. 2). Як слідує з наведених даних, модифікація поверхні скловуглецевого електроду вуглецевими нанотрубками та нанесеними на їх поверхню наночастинками металів призводить до збільшення струму обміну в послідовності: вуглецеві нанотрубки < Co < Ni < Pd, який показує, що при одному і тому ж відхиленні потенціалу електроду від рівноважного значення швидкість реакції буде тим більше, чим більше значення струму.

## **Отримання водню**

Як відмічалось вище, поряд з хімічними нами були розроблені електрохімічні методи нанесення наночастинок металів на вуглецеві нанотрубки та модифікування ними скловуглецевого електрода. Так, зокрема, електроосадження паладію здійснювали в наступних умовах: двохімпульсний режим – формування зародків осаду з електроліту ( $5 \cdot 10^{-3}$  М PdCl<sub>2</sub> в 1 Н НСІ) при потенціалі  $E = -0.30$  В ( $\tau = 5 \cdot 10^{-3}$  сек.) та повільне дорощення їх при потенціалі  $E = 0.15$  В ( $\tau = 1800$  сек.). Електрохімічне тестування одержаних електродів проводили в розчині 0.1 Н сірчаної кислоти Отримані при цьому електрохімічні параметри ( $E_p = -0.20$  В,  $\alpha = 0.5$ ) реакції електрохімічного виділення водню на скловуглецевому електроді, модифікованому вуглецевими нанотрубками з нанесеними на їх поверхню наночастинками паладію аналогічні таким для електродів, що модифіковані вуглецевими нанотрубками, поверхня яких покрита хімічно осадженим паладієм (табл. 2).

Таким чином розроблено методи модифікації скловуглецевого електроду вуглецевими нанотрубками та хімічний і електрохімічний способи нанесення на них наночасток таких металів як паладій, нікель та кобальт. Встановлено, що при використанні електродів, модифікованих вуглецевими нанотрубками з нанесеними наночастинками металів ефективність процесу електрохімічного виділення водню з води значно підвищується, що проявляється в істотному зсуві потенціалу початку відновлення водню в анодну область та збільшенні струму порівнянно з електродами на основі вуглецевих нанотрубок та скловуглецю.

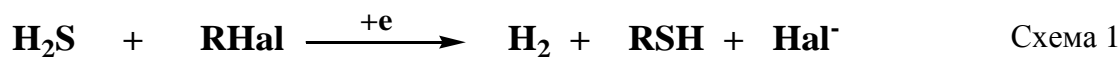
### **Процеси електрохімічної конверсії сірководню в присутності галоген з метою одночасного одержання молекулярного водню та меркаптанів**

В останні роки все більшу увагу дослідників привертає використання сірководню як джерела водню. Серед різних способів одержання водню з H<sub>2</sub>S привабливими є електрохімічні методи, оскільки в порівнянні з електролітичним відділенням водню з води цей процес для H<sub>2</sub>S протікає значно легше. В той же час одним з основних недоліків такого процесу є швидка пасивація аноду сіркою, утвореною при електролізі водного розчину H<sub>2</sub>S, що призводить до гальмування процесу електрохімічного одержання водню із H<sub>2</sub>S та його практичного використання.

Нами було припущено, що електрохімічна активація H<sub>2</sub>S в апротонних розчинниках в присутності галогенвмісних органічних сполук дозволить уникнути небажаного процесу виділення сірки та пасивації нею електродів. З цією метою нами вивчена можливість здійснення принципово нових процесів електролітичного

## Отримання водню

виділення водню з  $\text{H}_2\text{S}$ , а саме отримання водню з одночасним одержанням таких цінних комерційних продуктів як тіолів, що може значно здешевлювати виробництво водню з сірководню. Ми припустили, що такий процес можна реалізувати за наступною схемою, яка передбачала б електрохімічне відновлення водню з одночасним введенням сульфгідрильної групи сірководню в різноманітні галогенорганічні субстрати по шляху їх електрохімічної активації в присутності  $\text{H}_2\text{S}$ :



Як показали результати проведених досліджень, відновлення сірководню в диметилформаміді (ДМФА) з виділенням молекулярного водню відбувається при потенціалі -1.3 В відн. Ag/AgCl. В той же час відомо [6], що електрохімічна активація органічних галогенпохідних, як правило, відбувається при більш від'ємних потенціалах. З метою зміщення потенціалу електрохімічного відновлення сірководню в область більш катодних потенціалів активації органічних галогенпохідних, було вивчено вплив ряду органічних основ, зокрема піридину (Py), на процес відновлення  $\text{H}_2\text{S}$  які, як ми сподівались, за рахунок утворення водневого зв'язку  $\text{H}_2\text{S}$  з азотом піридину зможуть зміщувати рівновагу дисоціації сірководню в сторону утворення гідросульфід аніону. В ході проведених досліджень встановлено, що при додаванні піридину в розчин сірководню в ДМФА, пік відновлення  $\text{H}_2\text{S}$  при потенціалі -1.3 В зникає, і зміщується в область за -2.0 В відн. Ag/AgCl. Ефект, що спостерігається, може бути пов'язаний з гальмуванням процесу відновлення  $\text{H}_2\text{S}$ , що відкриває можливість використання сірководню в процесах електрохімічного тїлювання галогенвмісних органічних сполук та одержувати одночасно два важливі продукти – водень та тіоли.

Для перевірки цього припущення вивчено електрохімічну поведінку органічних галогенпохідних (бензилхлорид, бензилбромід, бутилхлорид, бутилбромід та бутилйодид) у відсутності та присутності сірководню.

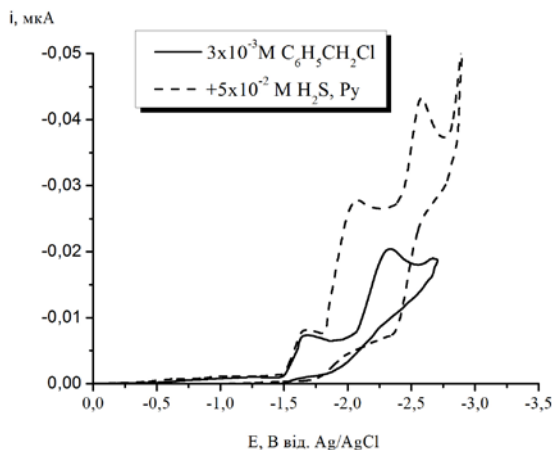
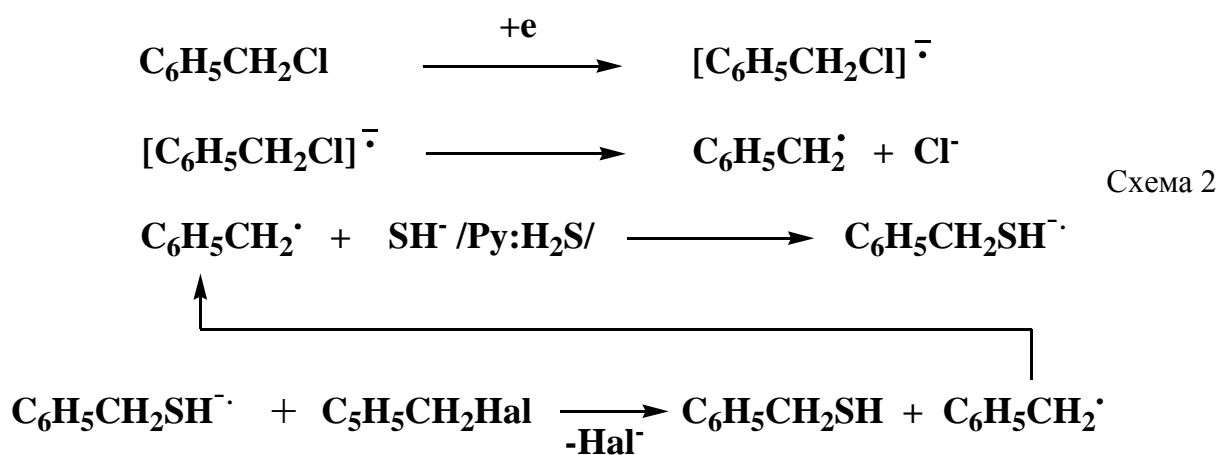


Рис. 5. ЦВА відновлення бензилхлориду у відсутності та у присутності сірководню (Pt, ДМФА, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ,  $v=0.2$  В/с, Ag/AgCl)

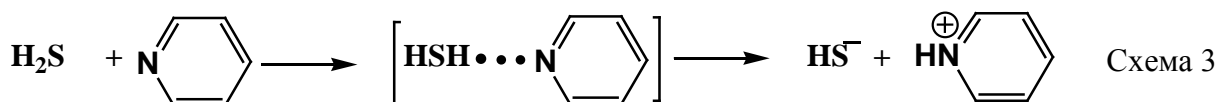
## Отримання водню

Як видно з результатів досліджень наведених на рис. 5, на циклічній вольтамперограмі бензилхлориду в ДМФА, що одержана на точковому платиновому електроді, спостерігається два необоротні піки з потенціалами  $E_p^I = -1.65$  В і  $E_p^{II} = -2.30$  В відн. Ag/AgCl. Перший з яких відповідає відновленню бензилхлориду до аніон-радикалу, а другий - відновленню утвореного радикалу. Інша картина має місце в присутності  $H_2S$ . Додавання до реакційної суміші сірководню призводить до появи нового піку з потенціалом  $E_p^k = -2.00$  В та до зникнення піку, що відповідає відновленню бензильного радикалу. Різкі зміни, що спостерігаються в ЦВА бензилхлориду в присутності  $H_2S$  можуть бути викликані тим, що утворений в ході електрохімічної активації бензилхлориду бензильний радикал може взаємодіяти з гідросульфідним аніоном з утворенням меркаптану.

Підтвердженням цьому є результати поведених досліджень з препаративного електролізу бензилхлориду у присутності сірководню. Препаративний електроліз проводили в розділеній скляній комірці. При цьому одержано бензилмеркаптан з виходом 93% та молекулярний водень з виходом 50% за речовиною. Утворення одержаних продуктів можна представити наступними схемами (схеми 2 - 4).



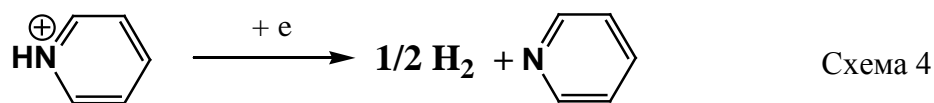
Як було показано вище, додавання основ, наприклад піридину, в розчин сірководню в ДМФА може зміщувати рівновагу дисоціації сірководню за рахунок утворення водневого зв'язку з азотом, в сторону утворення гідросульфід аніон (схема 3):



З іншого боку, на першій стадії процесу електрохімічного відновлення бензилхлориду утворюється аніон-радикал, який швидко розпадається на аніон хлору та бензильний радикал. Генерований бензильний радикал може взаємодіяти з гідросульфід-аніоном з утворенням аніон-радикального аддукту  $[C_6H_5CH_2SH]^-$ , який по шляху переносу

## Отримання водню

електрона на вихідний бензилхлорид дає бензилмеркаптан та аніон-радикал вихідного субстрату (схема 2). Зв'язаний азотом органічної основи протон відновлюється на катоді до молекулярного водню (схема 4).



З метою з'ясування, як природа атому галогену та електронна будова субстрату впливає на перебіг процесу електрохімічної конверсії сірководню в присутності галогенвмісних органічних речовин з одночасним одержанням водню та меркаптанів нами, поряд з бензилхлоридом, були проведені дослідження електрохімічної активації бензилброміду, бутилхлориду, бутилброміду та бутилйодиду в присутності H<sub>2</sub>S. Бензилбромід відновлюється при потенціалі E<sub>p</sub> = -1.80 В відн. Ag/AgCl (ДМФА, Pt, 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>). Препаративний електроліз бензилброміду в присутності сірководню проводили в тих же умовах, що і бензилхлориду (роздільна комірка, ДМФА, 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Pt – катод і анод, потенціостатичний режим), при катодному потенціалі E<sub>p</sub> = -1.80 В відн. Ag/AgCl. В результаті проведеного електролізу був виділений бензилмеркаптан з виходом 50% та одержано молекулярний H<sub>2</sub> з виходом 30% за речовиною. Менші виходи водню та бензилмеркаптану в процесі електрохімічного титлювання бензилброміду можуть бути пов'язані з одного боку з більш від'ємним потенціалом відновлення бензилброміду в порівнянні з бензилхлоридом, а з іншого – з перебігом побічних реакцій, вивчення яких може бути предметом подальших досліджень.

Дослідження препаративного електролізу бутилброміду в присутності H<sub>2</sub>S показали, що продуктами цього процесу є бутилмеркаптан, вихід якого становив 62% та молекулярний водень (вихід ~60 % за речовиною).

З високим виходом молекулярний водень (~60 %) та бутилмеркаптан (63%) було одержано і в процесі електрохімічної конверсії H<sub>2</sub>S з бутилйодидом, потенціал відновлення якого E<sub>p</sub> = -2,50 В відн. Ag/AgCl. В той же час, на відміну від бутилброміду та бутилйодиду, в процесі електролізу бутилхлориду, який відновлюється набагато важче, основним продуктом є молекулярний водень і процес титлювання бутилхлориду на протікає.

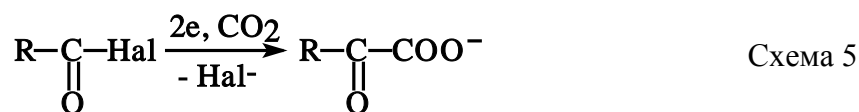
Таким чином в результаті проведених досліджень нами вперше показано, що в процесі електролізу сірководню в присутності галогенвмісних органічних сполук можна одночасно одержувати такі комерційно важливі продукти як молекулярний водень та відповідні меркаптани.

### Процеси електрохімічної утилізації CO<sub>2</sub> – побічного продукту отримання водню шляхом риформінгу вуглеводнів – з одержанням цінних органічних сполук

Як відмічалось вище, основними процесами добування водню в останній час є конверсія вуглеводневої сировини, такої як метан, нафта та вугілля. В результаті цих процесів в якості побічного продукту одержуються великі кількості діоксиду вуглецю, що гальмує екологічну прийнятність таких процесів і обумовлює гостру необхідність пошуку шляхів утилізації CO<sub>2</sub>. Одним із перспективних напрямків утилізації CO<sub>2</sub> може бути електрохімічно активоване введення його в різні органічні субстрати [7]. В даній роботі приведені результати досліджень вивчення можливості здійснення процесів електрохімічно активованого введення діоксиду вуглецю в галогенангідриди карбонових кислот та фторвмісні ароматичні іміни з одержанням цінних α-оксокарбонових та амінокислот.

#### *Електрохімічно активоване введення діоксиду вуглецю в галогенангідриди аліфатичних та ароматичних карбонових кислот.*

Як відомо [8-10], α-оксокарбонові кислоти знаходять широке застосування для одержання лікарських засобів, сільськогосподарських хімічних препаратів різного призначення, запашних речовин тощо. В той же час традиційні методи їх синтезу є досить складними і нерідко здійснюються з використанням високовартісних реагентів та каталізаторів. Ми припустили що такі процеси можна було б здійснити в одну стадію з використанням як вихідного реагенту діоксиду вуглецю шляхом електрохімічно активованого введення його в галогенангідриди органічних кислот за наступною схемою:



Однозначним підтвердженням цьому є результати проведених нами препаративних досліджень [11, 12], які показали, що процес електрохімічної активації аліфатичних та ароматичних ацилгалогенідів в присутності CO<sub>2</sub> (неподільна комірка, Pt –катод, Zn-анод, ДМФА, 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, i= 3мА/см<sup>2</sup>) приводить до утворення як аліфатичних, так і ароматичних α-оксокарбонових кислот, вихід яких, суттєвим чином залежить від електронної будови ацилгалогенідів, матеріалів катода і анода, природи фонового електроліту, тощо (табл. 3, 4).

Таблиця 3. Вплив електронної будови ацилгалогенідів на вихід відповідних  $\alpha$ -оксокарбонових кислот (Pt – катод, Zn – анод, ДМФА, 0.1M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, i=3mA/cm<sup>2</sup>)

N	RCOCl	Вихід, %	-E <sub>p</sub> <sup>1</sup> , В
		RCOCOОН	
1	CH <sub>3</sub> COCl	62	0.48
2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCl	20	0.56
3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COCl	12	0.70
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl	39	0.56
5	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCl	30	0.68
6	NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCl	56	0.44
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCl	24	0.38
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COBr	88	0.47
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COF	-	1.78

Таблиця 4. Вплив природи фонового електроліту на вихід ароматичних  $\alpha$ -оксокарбонових кислот (Pt, ДМФА, i=3 mA/cm<sup>2</sup>)

№	RCOCl	Фоновий електроліт	Вихід X-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COОН, %
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	39
2	-“-	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	67
3	-“-	Me <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	66
4	-“-	LiBF <sub>4</sub>	60
5	p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCl	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	56
6	-“-	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	79
7	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	30
8	-“-	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	49

Результати досліджень з впливу електронної будови ацилгалогенідів на процес електрохімічного карбоксилювання ацилгалогенідів показали, що утруднення електрохімічної активації приводить до зниження ефективності процесу карбоксилювання (табл.3). Не менш важливим фактором, що впливає на ефективність цього процесу є стійкість аніон-радикала ацилгалогеніду, що утворюється в ході електрохімічної активації RCOHal, та спорідненість до електрону радикала, який виникає при розпаді аніон-радикала. Збільшення часу життя аніон-радикалу дозволяє йому вийти із приелектродного шару в розчин, де відбувається його розпад, що понижує імовірність подальшого відновлення ацильного радикалу до карбаніону та взаємодії останнього з CO<sub>2</sub>. Збільшення спорідненості до електрону RCO<sup>•</sup> підвищує вірогідність його відновлення до RCO<sup>-</sup>, а отже і можливість утворення кислоти по шляху взаємодії RCO<sup>-</sup> з CO<sub>2</sub>. Зокрема, збільшення часу життя аніон-радикалу та



## Отримання водню

зменшення спорідненості до електрону утвореного радикалу в ряду  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COCl}$  та  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCl}$  є однією з причин зменшення виходу кислоти (табл.3 №1,2,3). Підвищення електроноакцепторних властивостей пара-замісників в бензоїлхлоридах в ряду  $\text{CH}_3\text{-< N-O}_2\text{-}$  приводить до полегшення їх електрохімічної активації та до збільшення спорідненості до електрону утворених при їх відновленні радикалів, і як наслідок – до підвищення виходу відповідних кислот (табл.3, № 4,5,6). Відносно низький вихід кислоти у випадку  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$  пов'язаний з високим ступенем делокалізації електронної густини за рахунок ще одного фенільного ядра, що збільшує стійкість відповідного аніон-радикалу та зменшує реакційну здатність аніона  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^-$  до  $\text{CO}_2$  (табл.3, №7).

В результаті проведених досліджень показано, що в ряду  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$  (табл.3, № 4,8,9) стійкість утворених на першій стадії електрохімічної активації бензоїлгалогенідів аніон-радикалів зменшується і ефективність процесу карбоксилування різко зростає. Більш стійкі в порівнянні з бензоїлбромідом аніон-радикали бензоїлхлориду та бензоїлфториду можуть виходити із приелектродного простору в розчин, де відбувається розрив зв'язку  $\text{C-Nal}$  та утворення бензоїльного радикалу, що підвищує вірогідність взаємодії  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\bullet$  з розчинником та утворення бензальдегіду.

Встановлено, що ефективність процесу електрохімічно активованого введення  $\text{CO}_2$  в ацилгалогеніди суттєво залежить і від природи катодного матеріалу. Так, зокрема, вихід піровиноградної кислоти значно підвищується в ряду катодних матеріалів: скловуглець (46%)<Ni (53%)<Pt (62%)<W (71%). Таке підвищення ефективності процесу може бути пов'язане з рядом причин, однією з яких може бути значне полегшення електрохімічної активації ацетилхлориду в указаному ряду катодних матеріалів. Матеріал катоду може впливати на процес електрохімічно активованого введення  $\text{CO}_2$  не тільки в аліфатичні, а й в ароматичні ацилгалогеніди. Максимальний вихід фенілгліоксилової кислоти в процесах електрохімічного карбоксилування  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  та  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$  (67% та 88%) має місце при використанні Pt катоду. При проведенні цього процесу на інших катодних матеріалах, зокрема, скловуглеці (СВ) та Ni виходи кислоти знижуються / $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$ : 46% (Ni), 23% (СВ);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ : 27% (Ni), 18% (СВ)/, оскільки на вказаних катодних матеріалах процес електрохімічної активації бензоїлгалогенідів протікає менш ефективно.

Знайдено, що поряд з катодними матеріалами на процес електрохімічно активованого введення  $\text{CO}_2$  в ацилгалогеніди може суттєво впливати і природа розчинного аноду. Так, використання замість Zn аноду з Al та Mg при проведенні

## Отримання водню

електрохімічного карбоксилювання  $\text{CH}_3\text{COCl}$  на Pt значно знижує ефективність цього процесу (вихід кислоти: Zn -62%, Al – 35%, Mg-26%).

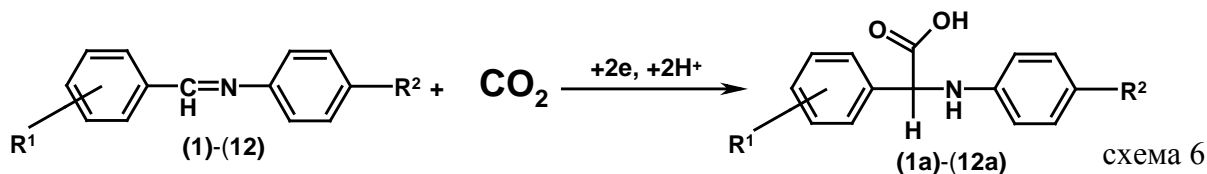
Важливим фактором, що може впливати на перебіг процесів електрохімічно активованого введення  $\text{CO}_2$  в ацилгалогеніди, як встановлено, є природа фонові солі. Як свідчать результати досліджень з впливу природи фонові солі на процес електрохімічного карбоксилювання  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , що наведені в табл.4, заміна  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  на  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Me}_4\text{NBF}_4$  та  $\text{LiBF}_4$  приводить до значного збільшення виходу фенілгліоксилової кислоти (табл.4, № 1, 2, 3, 4). Подібна закономірність спостерігається і у випадку електрохімічного карбоксилювання *n*-нітробензоїлхлориду та толуїлхлориду (табл.4, № 5, 6, 7, 8) при переході від  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  до  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ . Причиною збільшення виходу кислоти може бути зниження енергетичного бар'єру реакції електрохімічної активації хлорангідридів при заміні  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  на  $\text{Et}_4\text{N}^+$  та  $\text{Me}_4\text{N}^+$ . З іншого боку, менший за об'ємом катіон має більш високу густину позитивного заряду, та може мати більш високу стабілізуючу здатність по відношенню як до кінцевого продукту – аніону оксокислоти, так і до інтермедіатів цього процесу (аніон-радикал, карбаніон), за рахунок утворення більш тісних іонних пар. Утворення більш тісних іонних пар катіона фонові солі з аніон-радикалом може перешкоджати швидкому виходу аніон-радикала із приелектродного шару та сприяти переносу ще одного електрона, необхідного для процесу електро-хімічного карбоксилювання. Впливом цього ж фактора можна пояснити досить високі виходи фенілгліоксилової кислоти при використанні солей літію (табл. 4, № 4), оскільки відомо, що в неводному середовищі іони літію значно легше утворюють іонні пари з органічними аніонами ніж катіони тетраалкіламонію.

Таким чином, в результаті проведених досліджень розроблено процеси електрохімічно активованого введення діоксиду вуглецю в аліфатичні та ароматичні ацилгалогеніди - як нові методи одержання комерційно важливих  $\alpha$ -оксокарбонових кислот, встановлено ряд фізико-хімічних закономірностей таких процесів, що дозволяє цілеспрямовано керувати їх перебігом.

### Електрохімічна конверсія $\text{CO}_2$ шляхом карбоксилювання імінів з одержанням фторвмісних амінокислот

В результаті проведених досліджень [13,14] вперше показано, що електрохімічна активація фторвмісних ароматичних імінів в присутності діоксиду вуглецю приводить до утворення фторвмісних похідних *N*-фенілфенілгліцину із збереженням атомів фтору в м'яких умовах в одну стадію, що відкриває нові можливості для одержання таких важливих сполук (схема 6).

## Отримання водню



- |  |  |  |
|--|--|--|
| (1) R <sup>1</sup> = <i>n</i> -F, R <sup>2</sup> =H                | (5) R <sup>1</sup> = <i>n</i> -F, R <sup>2</sup> =OCH <sub>3</sub> | (9) R <sup>1</sup> = <i>n</i> -F, R <sup>2</sup> =Br               |
| (2) R <sup>1</sup> = <i>m</i> -F, R <sup>2</sup> =H                | (6) R <sup>1</sup> = <i>n</i> -F, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>  | (10) R <sup>1</sup> = <i>n</i> -F, R <sup>2</sup> =CF <sub>3</sub> |
| (3) R <sup>1</sup> = <i>o</i> -F, R <sup>2</sup> =H                | (7) R <sup>1</sup> = <i>n</i> -F, R <sup>2</sup> =F                | (11) R <sup>1</sup> = <i>n</i> -F, R <sup>2</sup> =COOEt           |
| (4) R <sup>1</sup> = <i>n</i> -CF <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H | (8) R <sup>1</sup> = <i>n</i> -F, R <sup>2</sup> =Cl               | (12) R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =H.                         |

Встановлено, що ключовою стадією здійснення таких процесів є електрохімічна активація імінів з утворенням відповідних аніон-радикалів, які реагують з діоксидом вуглецю з утворенням амінокислот. Показано, що ефективність процесу електрохімічної конверсії діоксиду вуглецю шляхом карбоксилювання фторвмісних імінів суттєво залежить від електронної будови імінів. При цьому, в загальному випадку, має місце тенденція до зменшення виходів амінокислот із введенням електроноакцепторних замісників в ароматичне ядро як бензального, так і анілінового фрагментів молекул імінів, які знаходяться в прямому супряженні з реакційним центром (для амінокислот заміщених в аніліновому фрагменті виходи знижуються в ряду замісників CH<sub>3</sub> (54%) > H (47%) > F (46%) > Cl (39%) > CF<sub>3</sub> (30%) > COOEt (27%)) (табл. 5).

**Таблиця 5. Електрохімічні характеристики катодного відновлення імінів**

**(1) - (12) в присутності діоксиду вуглецю (катод – СВ, анод - Pt, ДМФА + 0,1 М Bu<sub>4</sub>NBr, електрод порівняння - Ag/AgCl, C(1-12)=5\*10<sup>-3</sup>М) та виходи відповідних амінокислот при їх електрохімічному карбоксилюванні (ДМФА, 0,1М Bu<sub>4</sub>NBr, катод – Zn, анод - Al, електрод порівняння - Pt, C(1-12) = 0,1М)**

Імін	Замісник		ΔE, В v=0,2 В/с	i <sub>a</sub> /i <sub>к</sub> , v=1,0 В/с	i <sub>к</sub> CO <sub>2</sub> /i <sub>к</sub> , v=0,2 В/с	Аміно- кислота	Вихід <b>1a-12a</b> , %
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					
<b>1</b>	<i>p</i> -F	H	0,09	0,05	1,21	<b>1a</b>	47
<b>2</b>	<i>m</i> -F	H	0,10	0,11	1,67	<b>2a</b>	85
<b>3</b>	<i>o</i> -F	H	0,10	0,46	1,47	<b>3a</b>	44
<b>4</b>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	H	0,06	0,17	1,57	<b>4a</b>	50
<b>5</b>	<i>p</i> -F	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	0,10	0,14	1,15	<b>5a</b>	28
<b>6</b>	<i>p</i> -F	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	0,09	0,07	1,35	<b>6a</b>	54
<b>7</b>	<i>p</i> -F	<i>p</i> -F	0,09	0,04	1,29	<b>7a</b>	46
<b>8</b>	<i>p</i> -F	<i>p</i> -Cl	0,03	0,01	1,22	<b>8a</b>	39
<b>9</b>	<i>p</i> -F	<i>p</i> -Br	0,00	0,00	1,06	<b>9a</b>	15

## Отримання водню

<b>10</b>	<i>p</i> -F	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	0,02	0,00	1,50	<b>10a</b>	30
<b>11</b>	<i>p</i> -F	<i>p</i> -COOEt	0,01	0,00	1,36	<b>11a</b>	27
<b>12</b>	H	H	0,10	0,15	1,32	<b>12a</b>	84

Знайдено, що у випадку іміну (**9**) в процесі його електрохімічної активації в присутності CO<sub>2</sub> відбувається фрагментація з відривом бромід аніону, що може призводити не тільки до зменшення виходу цільової амінокислоти, а й до утворення дикислоти, наявність якої серед продуктів електролізу було встановлено нами методом хроматомаспектрометрії. Зниження виходів амінокислот при введенні електроноакцепторних замісників в ароматичні ядра імінів (табл. 5) може бути пов'язано зі зменшенням електронної густини на атомі вуглецю C=N зв'язку і його реакційної здатності внаслідок зниження нуклеофільних властивостей при взаємодії аніон-радикала іміна з CO<sub>2</sub>. Показано, що виходи амінокислот залежать від значень розрахованих нами констант швидкості реакції димеризації аніон-радикалів імінів з вихідними імінами ( $k_f1$ ). При цьому, в загальному випадку, спостерігається зменшення виходів при збільшенні  $k_f1$ , що може бути пов'язане з ростом швидкості основної побічної при карбоксилюванні реакції – димеризації аніон-радикалів. У випадку амінокислот виходи яких складають менше 40%, значення  $k_f1$  знаходяться в діапазоні від  $5,0 \cdot 10^3$  до  $1,1 \cdot 10^4$  л/моль\*с, а при виходах більше 40% - від  $3,0 \cdot 10^2$  до  $6,0 \cdot 10^3$  л/моль\*с.

Встановлено взаємозв'язок між електрохімічними параметрами відновлення імінів у відсутності та присутності діоксиду вуглецю і виходами амінокислот, які утворюються в процесі електрохімічного карбоксилювання імінів. Оскільки електрохімічна активація імінів з утворенням аніон-радикалів є ключовою стадією процесу карбоксилювання, то зростання стійкості аніон-радикалів імінів має зменшувати вірогідність перебігу побічних процесів (димеризація, фрагментація з відщепленням замісників тощо), що сприяє протіканню карбоксилювання. Дійсно, як встановлено нами, при збільшенні значень відношення струму анодного і першого катодного піків ( $i_a/i_k$ ) (табл. 5), які характеризують стабільність аніон-радикалів імінів, має місце тенденція до росту виходів амінокислот: при відсутності анодного піка ( $i_a/i_k=0$ ,  $v=1,0$  В/с) виходи амінокислот складають менше 40%. Зміщення першого катодного піка в анодну область ( $\Delta E$ ), яке викликано пр отіканням реакції між аніон-радикалами імінів і CO<sub>2</sub>, також узгоджується з виходами амінокислот: найбільші виходи амінокислот спостерігаються при  $\Delta E \approx 0,10$  В ( $v=0,2$  В/с). З іншого боку ефективність процесів електрохімічного карбоксилювання також зростає при збільшенні відношення струму першого катодного піку електрохімічної активації імінів

## Отримання водню

в присутності та у відсутності  $\text{CO}_2$  ( $i_{\text{кCO}_2}/i_{\text{к}}$ ) внаслідок двоелектронності карбоксилювання на відміну від конкуруючих одноелектронних процесів утворення димерів. Як було виявлено, величини  $i_{\text{кCO}_2}/i_{\text{к}}$  мають значення від 1,00 до 2,00 і при  $i_{\text{кCO}_2}/i_{\text{к}}=1,35-1,57$  виходи фторвмісних амінокислот складають більше 44%, тоді як при  $i_{\text{кCO}_2}/i_{\text{к}}=1,06-1,29$  – лежать у межах 47-15% (такбл. 5).

Вивчено вплив природи розчинника на перебіг процесів електрохімічного карбоксилювання фторвмісних імінів [15]. Встановлено, що на відміну від таких властивостей розчинників, як в'язкість та розчинність в них діоксиду вуглецю значно більший вплив на процес електрохімічно індукованого карбоксилювання імінів чинить полярність розчинника. Так, при переході від полярних розчинників (диметилформамід, ацетонітрил, диметилсульфоксид, метилпіролідон) до менш полярних (тетрагідрофуран) відбувається зменшення виходів амінокислот (від 45 до 17% в випадку іміну (1)), що може бути пов'язане як зі стабілізацією полярними розчинниками полярного перехідного стану, так і з перешкоджанням утворення тісних іонних пар між катіонами фонового електроліту та аніон-радикалами імінів в процесі електрохімічно активованого карбоксилювання фторвмісних похідних бензальніліну. Утворення тісних іонних пар може призводити до часткової компенсації негативного заряду на аніон-радикалі і зменшенню його нуклеофільності по відношенню до  $\text{CO}_2$ , а також, як вже зазначалося, до збільшення швидкості побічної реакції – димеризації аніон-радикалів за рахунок меншої сили їх відштовхування.

Одним із визначальних факторів, що може впливати на успішне здійснення процесу електрохімічної активації і карбоксилювання фторвмісних ароматичних імінів, як встановлено в результаті проведених досліджень, є природа катіона фогової солі [15]. Знайдено, що використання, в якості фонових солей, з тетраалкіламонійними катіонами дозволяє досить ефективно проводити електрохімічне карбоксилювання фторвмісних імінів з утворенням амінокислот. Встановлено, що в ряду фонових солей з органічними катіонами виходи амінокислот при електрохімічному карбоксилюванні фторвмісних імінів зростають в ряду  $\text{Me}_4\text{NBr}$  (5%) <  $\text{Et}_4\text{NBr}$  (68%) <  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (81%) (виходи вказані для іміну (2)), що може бути пов'язане зі збільшенням об'єму тетраалкіламонійного катіона (і як наслідок зменшення густини заряду на ньому), що зменшує схильність до утворення йонних пар між аніон-радикалами імінів та органічними катіонами. На відміну від фонових солей з об'ємними тетраалкіламонійними катіонами, зовсім інша ситуація, як встановлено, має місце у випадку фонових солей з катіонами металів ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) радіуси яких суттєво менші. Як відомо, порівняно з тетраалкіламонійними катіонами, йони лужних металів схильні до утворення більш тісних йонних пар з органічними аніон-радикалами, що значно

## Отримання водню

змінює реакційну здатність останніх. В таких асоціатах може відбуватися значна компенсація негативного заряду на реакційному центрі аніон-радикала (атом вуглецю C=N зв'язку), що призводить до наслідків, описаних вище при варіюванні природи розчинника. І цей ефект настільки сильний, що в присутності фонових солей з катіонами лужних металів процес карбоксилювання повністю гальмується, що може бути причиною нульових виходів амінокислот при електрохімічному карбоксилюванні імінів з використанням таких фонових солей.

В результаті проведених досліджень встановлено, що за своєю ефективністю процеси електрохімічного карбоксилювання фторвмісних імінів з одержанням амінокислот на використаних різних електродах можна розташувати в наступний ряд:  $Zn \approx CB > Al \approx \text{латунь} > Pt \approx Ni > Ag \approx Cu$ . Як свідчать дані електрохімічного імпедансу, виходи амінокислот значним чином залежать від особливостей адсорбції фторвмісних імінів на поверхні використаних катодів. Чим сильніша адсорбція імінів тим більша їх концентрація у поверхневому шарі, що може призводити до росту швидкості взаємодії аніон-радикалів імінів з вихідними імінами, і погіршення виходу амінокислот. Так, значення диференційної ємності подвійного електричного шару для СВ та латунного катодів при додаванні в розчин імінів практично не змінюються, що пов'язано з відсутністю адсорбції імінів на їх поверхні, тоді як для Pt, Ni, Cu та особливо Ag електродів ємність подвійного електричного шару помітно знижується, що може бути викликано адсорбцією імінів на їх поверхні.

Іншим важливим фактором, що суттєво може впливати на виходи амінокислот на різних електродах може бути різна електрохімічна поведінка діоксиду вуглецю на вказаних катодах. Якщо потенціали електрохімічної активації імінів не надто сильно залежать від природи матеріалу катода (наприклад для іміну (1): СВ (-1,85В), латунь (-1,87В), Cu (-1,83В), Pt (-1,79В), Ni (-1,92В), Ag (-1,77 В)), то легкість електрохімічного відновлення CO<sub>2</sub> на різних катодах змінюється досить вагомо. Так, електрохімічне відновлення CO<sub>2</sub> на катодах зі срібла та міді відбувається легше (-1,3 В для Ag та -1,6 В для Cu) ніж фторвмісних імінів і призводить до зменшення виходів амінокислот в процесі електрохімічного карбоксилювання. Зниження ефективності процесу карбоксилювання при цьому може бути пов'язано з протіканням переважно електрохімічного відновлення діоксиду вуглецю до відповідного аніон-радикала, який є вкрай нестабільною частинкою і зазнає швидкі спонтанні перетворення. Для катодів з латуні, Ni та Pt електрохімічна активація CO<sub>2</sub> відбувається при потенціалах близьких (< -1,8 В) до потенціалів відновлення імінів і амінокислоти утворюються з більшими виходами. У випадку катодів із цинку та СВ відновлення CO<sub>2</sub> відбувається ще важче (<

## **Отримання водню**

-2,0 В), і цей процес не перекривається з процесом електрохімічної активації імінів, що призводить до високих виходів амінокислот.

\* \* \*

Розроблено методи модифікації скловуглецевого електроду вуглецевими нанотрубками, наночастками металів (Ni, Pd) та вуглецевими нанотрубками з нанесеними наночастинками металів (Ni, Co, Pd). Встановлено, що при використанні модифікованих електродів ефективність процесу електрохімічного виділення водню з водних розчинів значно підвищується, що проявляється в істотному зсуві потенціалу початку відновлення водню в анодну область та збільшенні струму порівнянно з немодифікованими електродами. Ефекти, що спостерігаються, пов'язуються з полегшенням процесу виходу електрону з поверхні нанорозмірних частинок, а також з підвищенням площі робочої поверхні електроду, що відкриває можливість збільшити ефективність процесів катодного виділення водню.

Вперше створено нові електрохімічні процеси одночасного видобутку водню та одержання практично важливих тіолів шляхом електрохімічної активації галогенвмісних органічних речовин в присутності сірководню та досліджено вплив умов проведення електролізу (конструкція електрохімічної комірки, концентрація вихідних речовин, основність середовища, природа розчинника та матеріалу електродів) на конверсію  $H_2S$  та вихід тіолів. Зроблено висновок про імовірний механізм процесів електрохімічного тілювання галогенвмісних органічних речовин за допомогою  $H_2S$  та виділення водню з води.

Розроблено нові ефективні методи утилізації діоксиду вуглецю, що утворюється при одержанні водню в процесах конверсії вуглеводнів, біоетанолу тощо, в цінні органічні продукти по шляху електрохімічно активованого введення  $CO_2$  в різні органічні субстрати (азометини, галогенангідриди карбонових кислот). Досліджено вплив електронної будови реагентів, природи ключових проміжних частинок на протікання таких процесів, їх кінетика та механізм з метою оптимізації процесів карбоксилування.

### **Перелік посилань**

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. Рос. хим. ж. 2006;.L: 5-18.
2. Orecchini F. The era of energy vectors, Int. J. Hydrogen Energy 2006; 31: P. 1951-1954.

3. Rice W. Hydrogen production from methane hydrate with sequestering of carbon dioxide, *Int. J. Hydrogen Energy* 2006; 31: 1955-1963.
4. Тітов В.Є., Черепов М. А., Кошечко В.Г., Процеси електрохімічного виділення водню на катодах, модифікованих вуглецевими нанотрубками та наночастинках різних металів, *Науковий Вісник Чернівецького Університету* 2008; 401: 161-163,
5. Кривенко А.Г., Комарова Н.С., Електрохимия наноструктурированного углерода, *Успехи химии* 2008; 77: 995-1012.
6. Peters D.G. Halogenated Organic Compounds. In : Lund H. Hammerich O., editors. *Organic Electrochemistry* (4<sup>th</sup> Edition). New York: Marcel Decker; 2001. p. 341-378.
7. Кошечко В.Г., Тітов В.Є., Лопушанська В.А. Електрохимическое карбоксилирование ацилхлоридов, полимеров и фреонов. *Электрохимия* 2000; 36: 167-172.
8. Заявка 63-132856, Япония, МКИ <sup>4</sup> C07 C 59/205, В 01 J23/02/ Способ получения пировиноградной кислоты, Мамото И., Хироси И., Кацубуми К., Кэйсицу рюбун синъето кайхацу гидзюцу кэнкю кумиаи - №61-280249; Заявлено 25.11.86; Опубл. 04.06.88. Кокай Токке Кохо. Сер 3(2) – 1988; 44: 385-388.
9. Заявка 60-190736, Япония, МКИ C07, C59.84 C07 C51/06, Получение ароматических  $\alpha$ -кетокислот. Ямамото А., Одзава Ф., Такино, Исава К. Адзиномотоо к.к. - №59-46094. Заявлено 09.03.84; Опубл. 28.09.85.
10. Bunik V.P. Increased catalytic performance of the 2-oxoacid dehydrogenase complexes in the presence of thioredoxin, a thiol-disulphide oxidoreductase. *Jour. of Molec. Catalysis, B: Enzymatic* 2000; P8: 165-174.
11. Тітов В.Є., Лопушанская В.А., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. Влияние фонового электролита на процессы электрохимического восстановления и карбоксилирования ароматических ацилхлоридов. *Вопросы химии и химической технологии* 1999; 1: 321-323.
12. Koshechko V.G., Titov V.E., Lopushanskaya V.A. Electrochemical carboxylation of benzoyl bromide as effective phenylglyoxylic acid synthesis rout. *Electrochem. Comm.* 2002; 4: 655-658.
13. Koshechko V.G., Titov V.E., Bondarenko V.M., Pokhodenko V.D., Electrochemical carboxylation of fluorocontaining imines with preparation of fluorinated N-phenyl-phenylglycines *Journ. Fluor. Chem.* 2008; 129: 701-796.
14. Тітов В.Є., Бондаренко В.Н., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. Электрохимическая активация и карбоксилирование фторсодержащих ароматических иминов. *Теорет. эксперим. химия* 2008; 44: 265-271.



## ***Отримання водню***

15. Титов В.Е., Бондаренко В.Н., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. Влияние природы растворителя и фоновой соли на процесс электрохимически активируемого введения  $\text{CO}_2$  в фторсодержащие арома-тические имины с получением аминокислот. Теорет. эксперим. химия 2010; 46: 8-13.

## **1.6. ОТРИМАННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ ВОДНЮ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ**

Попит на водень як енергоносія суттєво зросте в найближчому майбутньому в результаті зменшення кількості викопних видів палива [1, 2]. Водень відноситься до екологічно чистого палива, спалювання якого призводить до утворення води. Разом з тим близько 95% водню в даний час, отримують з викопних видів палива, в основному, парового риформінгу природного газу і нафти [3]. В останні роки проводяться інтенсивні дослідження в напрямку розвитку нових технологій для виробництва водню з поновлюваних джерел, головним чином, води та біомаси [4]. До них відносяться фотоелектрохімічні [5-6], фотокаталітичні [7], фотобіологічні [8], а також ферментативні [9] підходи, які характеризуються відносно низькою ефективністю, а також парового риформінгу компонентів біомаси у газ [10] або рідину фазу [11] та газифікації біомаси [12], які є відносно складними і енергоємними. Останнім часом багато наукових робіт присвячено фотокаталітичній деградації водорозчинних органічних сполук [13], спиртів та органічних кислот [14]. Цей процес може відбуватися з одночасним утворенням водню, на опроміненних фотокаталізаторах [12-14] і іммобілізованих плівках. Особливу увагу у всебічному вивченні протягом останніх трьох десятиліть отримали фотокаталітичні процеси які відбувається на поверхні напівпровідників, головним чином, діоксиду титану ( $\text{TiO}_2$ ), які являються екологічно чистими і недорогими методами для очистки води і повітря, а також для виробництва водню шляхом розщеплення води [5-13].

З моменту відкриття у 1972 році [5] реакції фотокаталітичної деструкції води у всьому світі одержання водню з неї є предметом інтенсивних досліджень. З того часу зусилля дослідників направлені на створення каталізаторів цієї реакції, що здатні перетворювати енергію світла у хімічну реакцію. Однак, дотепер цей процес залишається далеким від практичного використання, оскільки існуючі каталізатори не забезпечують його достатню ефективність. Це зумовлює необхідність розробки нових

## **Отримання водню**

каталітичних систем. Іншим джерелом водню є біомаса та водорозчинні продукти життєдіяльності мікроорганізмів [6-8]. Нещодавно було встановлено, що система вода-спирт являється більш ефективною для процесу фотокаталітичного одержання водню.

Мета даної роботи полягала у вивченні фотореформінгу водорозчинних органічних сполук з використанням ультрафіолетового випромінювання на гібридних каталізаторах системи змішаних оксидів лантану та діоксиду титана з нанесеним на їх поверхню наночасток срібла та міді. Виявленні впливу деяких параметрів, що впливають на швидкість утворення водню, а саме кількість срібла та міді, кількість фотокаталізатору в реакційному середовищі, концентрацію органічних сполук, рН середовища і температури.

### **Методична частина**

Зразки діоксиду титану модифікованого оксидом лантану були синтезовані за методом, близьким до описаного Залас та інш. [15, 16]. В якості джерела  $\text{TiO}_2$  використовували тетраізопропілотитанат ( $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ ) в суміші з абсолютним ізопропанолом. До цього розчину по краплях при інтенсивному перемішуванні в реактор з сорочкою додавали розчинили нітрату лантану у кількості необхідній для отримання 0.5 мас. % в кінцевому продукті у суміші води і ізопропилового спирту з співвідношенням 1/20. Після повного змішування температуру у реакторі підняли до 358 К з постійним додаванням 15 мл. води кожних 15 К. Після досягнення заданої температури до реактору додали розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  до рН 9. Через одну годину процес нагріву і перемішування зупинили. Одержану суміш профільтрували і промили дистильованою водою до нейтрального рН промивних вод. Надалі синтезований зразок  $\text{LaTiO}_2$  сушили 18 годин в тоці повітря при 373 К.

Модифікування синтезованого  $\text{LaTiO}_2$  оксидами срібла та міді проводили за методикою наведеною в роботі [17, 15]. Згідно з цією методикою просушений  $\text{LaTiO}_2$  диспергували у 100 мл. етилового спирту з розчиненими в ньому триблок сополімеру ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ , EO - оксид етилену, PO - оксид пропилену; BASF, Pluronic P123). Одержану суміш перемішували впродовж 15-20 хвилин. Надалі до неї додавали при інтенсивному перемішуванні вираховану (від 0-2 мас. % металу) кількість аміачного комплексу срібла або міді. Процес фотовідновлення відбувався впродовж 1 години з використанням зазвичай лампи прямого розжарення з потужністю 100 Вт. Тверду фазу, що утворилася, відфільтровували, промивали 3 рази етанолом та сушили 18 годин в тоці повітря при 373 К.

## **Отримання водню**

Рентгеноструктурний аналіз здійснювали за допомогою дифрактометрів Rigaku RINT-2000 та ДРОН 3М (CuK $\alpha$ - та CuK $\alpha$  випромінювання) у діапазоні кутів Брега ( $\theta$ ) 5-50. Інфрачервоні дослідження в області коливань кристалічної ґратки синтезованих матеріалів (1500 - 200 см<sup>-1</sup>) проводили з використанням таблетованих зразків (3 мг досліджуваного матеріалу і 300 мг ретельно осушеного KBr) на ІЧ-спектрометрі Specord M 80 (Carl Zeiss, Jena, Німеччина). Електронна спектроскопія дифузійного відбивання був використаний для визначення ступеню окислення та координаційного стану Ag, Cu, локалізованих в кристалічній ґратці силікатів. Дослідження проводили на спектрофотометрі Shimadzu 2401 (Японія), стандарт - BaSO<sub>4</sub>. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту були отримані при 77 К з використанням вакуумної установки Micromeritics ASAP 2010 (США). Перед проведенням експериментів зразки прожарювали у вакуумі при 473 К, 10 Па, 5 годин). Електронномікроскопічні знімки були одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL 840, з'єднаного з рентгенівським спектрометром Tracor Northen (Японія). Повітряно-сухі орієнтовані зразки були приготовані у вигляді тонких плівок шляхом осадження з 1 % водної суспензії при 313 К на вуглецеву монолітну підкладку. Перед вимірюваннями зразки декорували вуглецем або золотом для досягнення необхідної електропровідності.

Реакцію фотокаталітичного отримання водню проводили у кварцовому реакторі за допомогою ртутної ультрафіолетової лампи високого тиску ДРТ240, з використанням суміші H<sub>2</sub>O - метанол з концентрацією від 0 до 1 молю на літр, об'єм реактора 1 л і наважці каталізатора 0,5 - 3 г. Аналіз газової суміші, отриманих продуктів, проводили за допомогою газового хроматографу «Цвет-500М» з детектором по теплопровідності і 2-х метровою колонкою з Рагорас Q.

Каталітичний процес проводили впродовж 50 годин, після чого припиняли перемішування реакційної суміші.

Для аналізу продуктів реакції було використано різні методики. Перша з них полягає у хроматографічному аналізі продуктів реакції після їх розділення [11]. Для з'ясування механізму перебігу реакції використовували другу методику що полягає у аналізі продуктів реакції безпосередньо у водному середовищі за допомогою хроматомас спектрометра.

## **Експериментальні результати**

Рентгенівські дифрактограми змішаного оксиду LaTiO<sub>2</sub> (рис.1, а), синтезованого за методом близьким до описаного Залас та інш. [15, 16], містять базальні рефлекси

## Отримання водню

(101), (110), (004), (211) и (200) у діапазоні вуглів Брега  $2\Theta = 20 - 70^\circ$ , які є характерними для диоксиду титану у ізоморфній формі анатазу [19, 21].

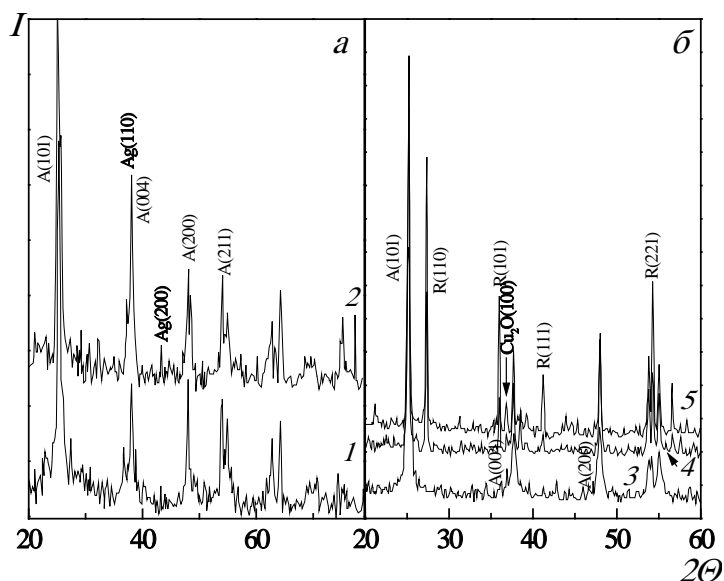


Рис. 1. Вплив модифікування на кристалічну будову  $\text{LaTiO}_2$ .

$I$  – Інтенсивність, у.о.;  $2\Theta$  - угол Брегга (град.); а)  $\text{Ag/LaTiO}_2$  прогріті при 573K : 1 – Ag (1 %), 2 – Ag (2 %); б)  $\text{Cu/LaTiO}_2$  (Cu (1.2 %)) прогріті при: 3 - 873 K, 4 - 873 K, 5 – 873 K

Температурна обробка отриманих зразків при 573 K і вище приводить до формування нової ізоморфної фази рутилу що видно із появи базальних відбивань (110), (111) та (221) (рис.1, б), також на приведених рентгенівських дифрактограмах накладається чіткі рефлекси утворені оксидами срібла та міді, що свідчить про наявність їх на поверхні каталізатору.

У його ІЧ-спектрі (рис. 2) присутні полоси поглинання при 3300, 2400, 1680, 1200, та 780  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають коливанням зв'язків структурних фрагментів  $\text{TiO}_2$  [28], а також коливання  $\nu$  СН зв'язків структуроформуючого агенту при 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ .

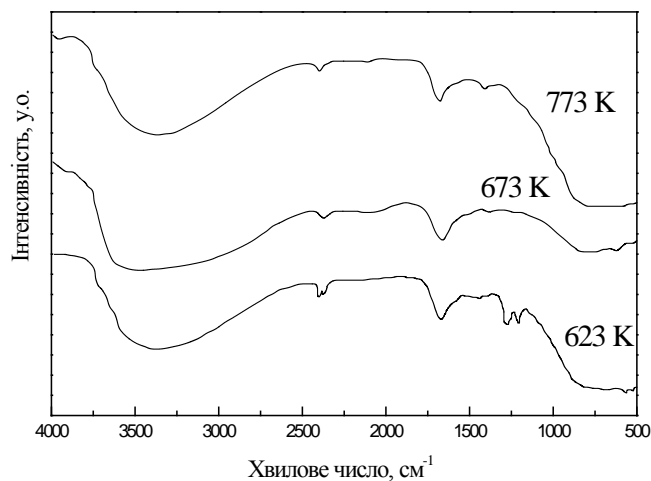


Рис. 2. ІЧ – спектри синтезованих зразків  $\text{LaTiO}_2$  прогрітих при різних температурах

## Отримання водню

В результаті прожарювання цього матеріалу в тоці повітря останні зникають, що спричинене повною деструкцією органічної фази. При цьому спостерігається незначне зміщення позосталих смуг, однак їх інтенсивність практично не змінюється, а така обробка також не викликає помітного зменшення інтенсивності або розширення рентгенівських піків (рис. 1). Ці результати вказують на відсутність порушення упорядкування структури синтезованого  $\text{LaTiO}_2$  в результаті введення модифікуючої добавки у вигляді оксиду лантану.

Ізотерму адсорбції  $\text{N}_2$  на прожареному  $\text{LaTiO}_2$  (рис. 3) слід віднести до типу IV за класифікацією ІЮПАК [31], що характеризує його текстуру як мезопорувату. Однак частина поруватої структури цього матеріалу утворена мікропорами.

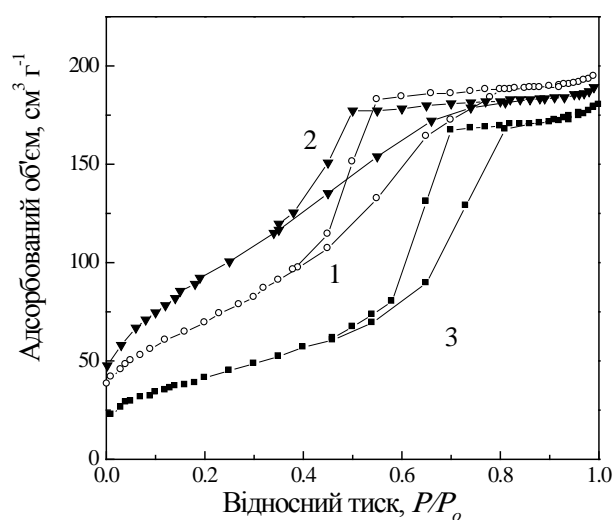


Рис. 3. Вплив модифікування на порувату будову  $\text{LaTiO}_2$ . 1-  $\text{LaTiO}_2$ , 2-  $\text{Ag/LaTiO}_2$ , 3-  $\text{Cu/LaTiO}_2$

Одержані результати є у хорошій відповідності з літературними даними [24-29] та дозволяють зробити висновок, що синтезований матеріал являє собою добре упорядкованим мезоструктурованим  $\text{LaTiO}_2$ .

Впровадження фази оксидів срібла та міді не викликає помітної зміни рефлексів в діапазоні малих кутів. Це вказує на те, що мезопорувата будова не зазнає істотної деформації під час синтезу каталізаторів і підтверджує слушність вибору зазначеного матеріалу у якості носія активної фази. В області дальніх кутів відбивання для прожарених каталізаторів спостерігаються рефлекси введеної оксидної фази. Оскільки ці рефлекси є інтенсивними та вузькими, можна стверджувати, що оксидна фаза сформована з відносно великих кристалітів розташованих головним чином на зовнішній поверхні частинок носія. Синтезовані каталізатори містять агрегати утворені плоскими частинками з розміром між 5-10 нм, як це впливає з даних скануючої

## Отримання водню

електронної мікроскопії (рис. 4). Оксидна фаза промотуючого оксиду є локалізованою на поверхні цих агрегатів, що співпадає з результатами рентгенофазового аналізу складу зразків Ag/LaTiO<sub>2</sub> та Cu/LaTiO<sub>2</sub>.

Таблиця .1. Параметри поруватої будови синтезованих зразків

Зразок	S <sub>БЕТ</sub> , м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup>	V <sub>пр.</sub> , см <sup>3</sup> г <sup>-1</sup>	V <sub>мікро</sub> , см <sup>3</sup> г <sup>-1</sup>
LaTiO <sub>2</sub>	259	0.3	0.003
Ag/LaTiO <sub>2</sub>	346	0.3	0.004
Cu/LaTiO <sub>2</sub> .	150	0.3	--

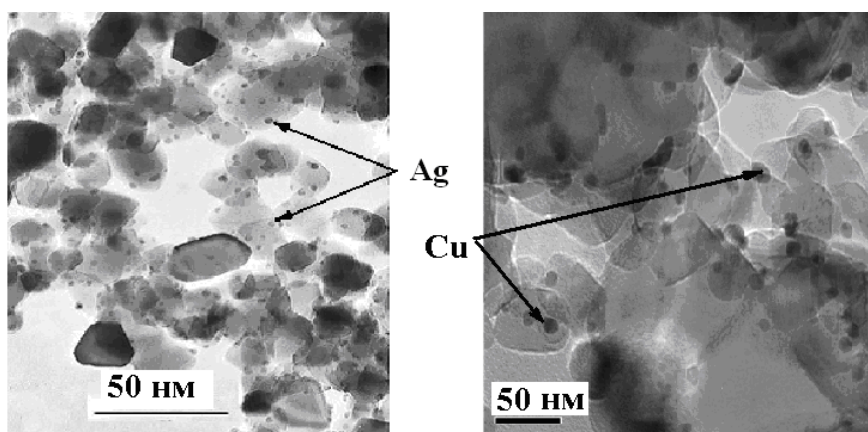


Рис. 4. Вплив модифікування на морфологію мезопоруватого LaTiO<sub>2</sub>, (а) Ag/LaTiO<sub>2</sub>, (б) Cu/LaTiO<sub>2</sub>

Провадження оксиду міді в діоксид титану призводить до значної зміни його текстурних параметрів, як це впливає з даних адсорбції азоту. Цей процес призводить до зменшення питомої поверхні та об'єму пор носія, що може бути зумовлене блокуванням мезопор оксидною фазою, розташованою на зовнішній поверхні кристалітів.

Відомо, що вихід фото генерованої пари електрон - дірка залежить насамперед від інтенсивності фотонів їхня енергія повинна бути рівною або більшою енергії забороненої зони TiO<sub>2</sub>. Ефект впливу уведеного срібла і міді на енергію смуги забороненої зони TiO<sub>2</sub> був досліджений за допомогою спектроскопії дифузійного відбивання. Порівняння спектрів і коефіцієнта відбиття чистого LaTiO<sub>2</sub> і Ag/LaTiO<sub>2</sub> – укаже на те, що енергія смуги LaTiO<sub>2</sub> і для зразків утримуючих срібло та мідь не

## Отримання водню

змінилися, і заборонена зона часток була 3.1 eV. Із цих даних можна зробити висновок, що фото каталітична активність часток Ag та Cu не відбувалися через заміну енергії смуги забороненої зони TiO<sub>2</sub>.

Спектри дифузійного відбивання (рис. 5) зразків Ag/LaTiO<sub>2</sub> та Cu/LaTiO<sub>2</sub> містять смуги при 360, 480 та 600 нм, які походять від октаедрично координованих катіонів Ag та Cu внаслідок електронних переходів. В спектрах зразків при зміні концентрації спостерігається чітка зміна інтенсивності смуги відбивання при 360 нм та плеча при 480 нм, які відносять до переходів, типових для катіонів срібла та міді.

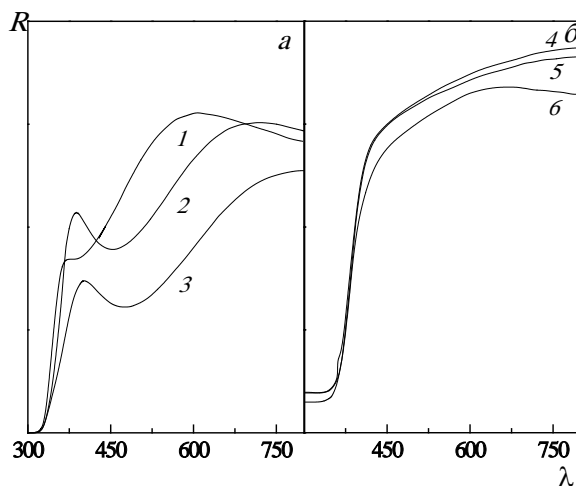


Рис. 5. Електронні спектри дифузійного відбивання: *a* - Ag/LaTiO<sub>2</sub> та *б*- Cu/LaTiO<sub>2</sub>, *R* – Відбивання, (%);  $\lambda$  - Довжина хвилі (нм); *a*) Ag/LaTiO<sub>2</sub> з різним вмістом срібла: 1 – Ag (0,5 %), 2 – Ag (1,0 %), 3 – Ag (2,0 %); *б*) Cu/LaTiO<sub>2</sub> з різним вмістом міді: 4 – чистий LaTiO<sub>2</sub>, 5 - Cu (0.5 %), 6 – Cu (1.2 %)

Результати досліджень питомої поверхні і вимірів рентгеноструктурного аналізу показали, що синтезовані каталізатори мають, розвинену питому поверхню і утворені в основному з фази анатазу (приблизно 75 %). Дисперсність (*D*) нанесеної фази зразків, зі вмістом 0.5, 1 і 1.5 % Ag, перебувають в діапазоні 70-75 %, що була обчислена з розширення базальних рефлексів і відповідає середньому розміру кристаліта 1.4-1.6 нм. Каталізатори з більш високою кількістю металевої фази на поверхні носія характеризуються більше низькою дисперсією і більш високим розміром кристалітів, тобто, *D* = 52 % (*d* Ag = 2.0 нм) для 2% Ag/LaTi<sub>2</sub>.

Для більш точного розуміння процесів які проходять на поверхні каталізатору рис. 6 нами було запропоновано схематичне зображення приблизного механізму реакції перетворення водно – метанолової суміші в водень та діоксид вуглецю.



## Отримання водню

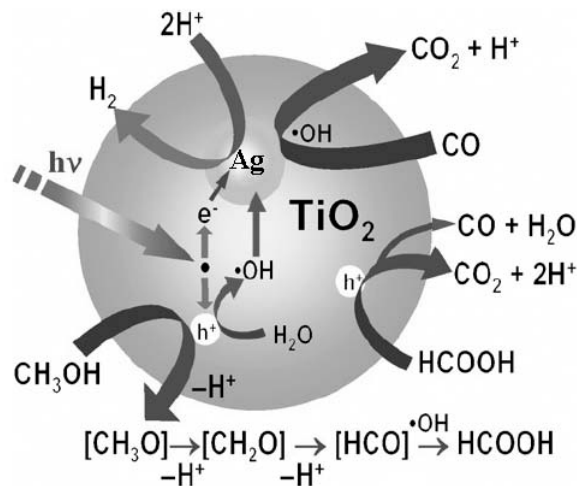


Рис. 6. Схематичне зображення процесів що проходять на поверхні каталізатору

Для в'яснення правдивості цієї схеми нами в першу чергу проведені дослідження на вплив кількості метанолу на фотокаталітичну активність. На рис. 7 представлена залежність швидкості утворення водню в часі. Ці результати, отримані у відсутності і у присутності метанолу (0.738 ммоль) у розчині.

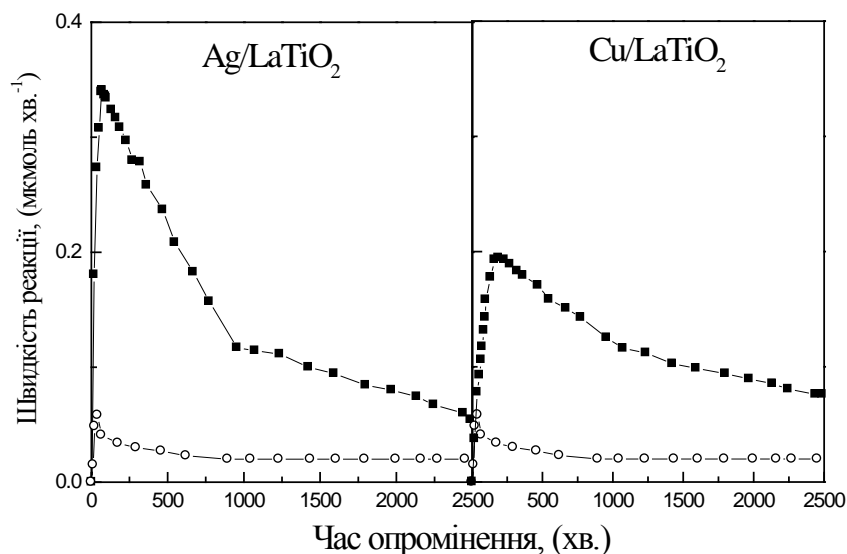


Рис. 7. Залежність швидкості утворення водню в часі на синтезованих зразках

Як видно із графіка в присутності метанолу швидкість утворення водню проходить через максимум 0.35 мкмоль хв<sup>-1</sup> приблизно за 40 хвилин, що є більше чим на один порядок більше чим, у порівнянні з отриманими даними від чистої води. Тривале опромінення приводить до прогресивного зменшення швидкості утворення водню, що в остаточному підсумку спадає до псевдо стабільного стану значення порівнянного зі значеннями отриманими у відсутності метанолу. Кількість виділеного водню "додаткового" зробленого із метанолу дорівнює 313.7 мкмоль. Виробництво H<sub>2</sub> супроводжується утворення CO<sub>2</sub>, швидкість якого проходить також через максимум

## Отримання водню

приблизно через 75 хвилин і потім поступово зменшується згодом. Сумарний вихід  $\text{CO}_2$  дорівнює 140.6 мкмоль.

Ці результати можна пояснити таким чином, що метанол діє як жертвний агент, видаляючи швидко й безповоротно фотогенеруєму дірку, окислювачі (наприклад,  $\text{OH}^*$  і кисень), зроблені з води [23-30]. Це приводить до придушення швидкості рекомбінації електрон - дірка й приводить до придушення зворотної реакції  $\text{O}_2\text{-H}_2$ , тобто, процесів, які зменшують ефективність перетворення світла у водень [23-26]. Коли жертвний агент повністю окислений в  $\text{CO}_2$ , фото генерируемые окислювачі більше не можуть вийдуть із поверхні фотокаталізатора, і швидкість утворення водню знижується до стійкого стану до значень порівнянних отриманих у відсутності метанолу. Якісно подібні результати були отримані з використанням різних концентрацій метанолу в діапазоні 0.1-1000 ммоль. У всіх випадках, кількість  $\text{H}_2$ , і добуток  $\text{CO}_2$  перебувають у гарній кореляції з теоретичним виходом розрахованим по стехіометрії реакції, молярне відношення  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  дорівнює 7:3.

Ефект кількості уведеного металу був досліджений на ряді каталізаторів зі зміст змінювалося в діапазоні 0.0-2.0 %. Отримані результати представлені на рис. 8.

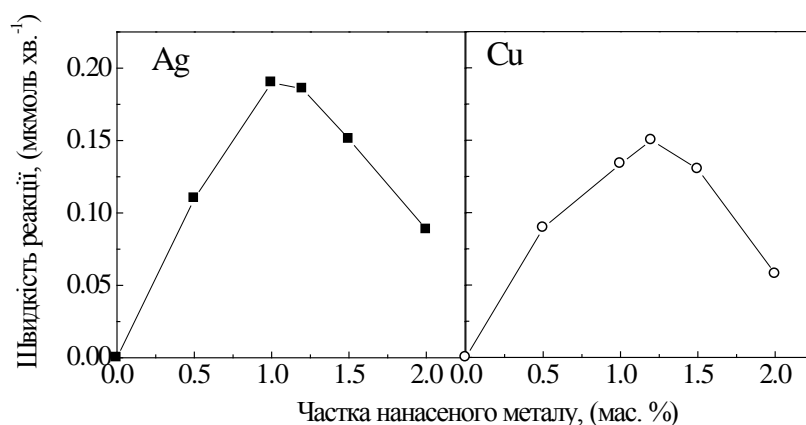


Рис. 8. Залежність швидкості утворення водню від кількості введеного металу, а -  $\text{Ag/LaTiO}_2$ ; б -  $\text{Cu/LaTiO}_2$

Можна відзначити, що при існуючих експериментальних умовах, виробництво водню й  $\text{CO}_2$  незначно змінюється в порівнянні із чистим  $\text{LaTiO}_2$ , це вказує на те, що присутність нанокристалітів срібла або міді є передумовою для реакції фото конверсії. Дисперсність тільки 0.5 % на поверхні змішаного оксиду приводить до утворення істотних кількостей водню (рис.8), швидкість утворення якого проходить максимум 0.1 мкмоль хв<sup>-1</sup> при вревени  $t = 40$  минут і потім поступово зменшується згодом експозиції. Збільшення кількістю уведеного металу до 1.0 % приводить до збільшення максимуму

## Отримання водню

швидкості до  $0.2 \text{ мкмоль хв}^{-1}$ . Подальше збільшення кількості срібла й міді до 2 % не приводить до збільшення швидкості утворення водню. Із цього треба висновок, що оптимальна фото каталітична активність для реакції одержання водню із суміші вода метанол можливий на зразках зі змістом активної фази 1.0-0- 1.5 %.

Збільшення фотокаталітичної активності при веденні фази металу пов'язане зі здатністю їх виступати як уловлювач електронів, у такий спосіб збільшуючи кількість дірок і затримуючу рекомбінацію електрон - дірка [25, 29]. Металеві кристаліти можуть також поводитися як класичні теплові каталізatori й торкати швидкість "темних" каталітичних реакцій. Крім того, срібло й мідь, є гарними каталізатором окислювання, і можливо беруть участь у реакції окислювання метанолу в проміжні продукти фото генеруємим киснем.

Присутність оптимуму, вище якого збільшення змісту металу приводить до ефекту зниження активності, часто спостерігається у фотокаталітичних реакціях [21, 23]. Також можливо, що спостережувана залежність швидкості реакції відбувається через зміну числа активних центрів, розташованих на поверхні метал /подложка.

З'ясування ефекту концентрації фотокаталізатора ( $C_{\text{кат.}}$ ) визначали на водяних розчинах з концентрацією метанолу  $0.368 \text{ ммоль}$ , і змістом металу на поверхні  $\text{LaTiO}_2$  1.0 % кількість каталізатора змінювали в межах від 0 до 3  $\text{грам л}^{-1}$ . У відсутності фотокаталізатора, у газовій фазі  $\text{H}_2$  або  $\text{CO}_2$  не було виявлено. Введення 1 - грама  $\text{л}^{-1}$  фотокаталізатора приводить до виробництва істотних кількостей  $\text{H}_2$  і  $\text{CO}_2$  (рис. 9).

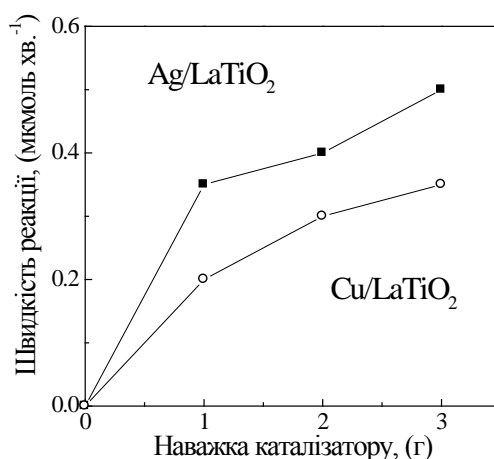


Рис. 9. Залежність швидкості утворення водню від вмісту фотокаталізатору в суспензії

Далі збільшення змісту фотокаталізатор до 3-3-  $\text{грам л}^{-1}$  приводить до більше високої початкової швидкості утворення  $\text{H}_2$  і утворення  $\text{CO}_2$ .

На рис. 10 представлені результати досліджень з'ясування впливу концентрації метанолу на швидкість утворення водню.

## Отримання водню

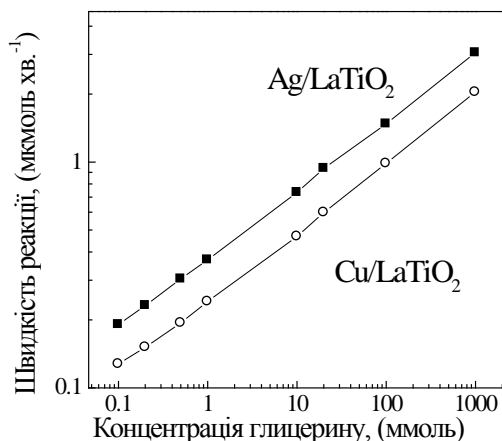


Рис. 10. Залежність швидкості утворення водню від концентрації метанолу

Як видно із графіка, що збільшення  $C_{\text{метанол}}$  у діапазоні від 0 - 1000 ммоль приводить до монотонного збільшення швидкості утворення  $H_2$

Для відносно низьких концентрацій метанолу (<1 ммоль) швидкість в остаточному підсумку падає до значень порівнянних з отриманим у чистій воді, що вказує на повне перетворення метанолу в  $H_2$  і  $CO_2$ . Це - підтверджено розрахунком, загальної сумарної кількості виділеного  $H_2$  і  $CO_2$ , і воно дорівнює теоретичній кількості розрахованому зі стехіометрії реакції.

Збільшення рН від 3 до 8 приводить до істотного збільшення початкової швидкості утворення водню від 0.2 до 0.4 мкмоль хв<sup>-1</sup> і в завершенні реакції фотоперетворення в більше коротких періодах часу. Подальше збільшення рН розчину до 10 не викликає істотного росту швидкості, у порівнянні з отриманими при рН 8.

Порівняння результатів, представлених на рис. 11 показує, що рН розчину істотно впливає на швидкість утворення  $H_2$ , і можна зробити висновок що оптимальними умовами проведення фото конверсії суміші вода метанол при нейтрального й основних р розчину.

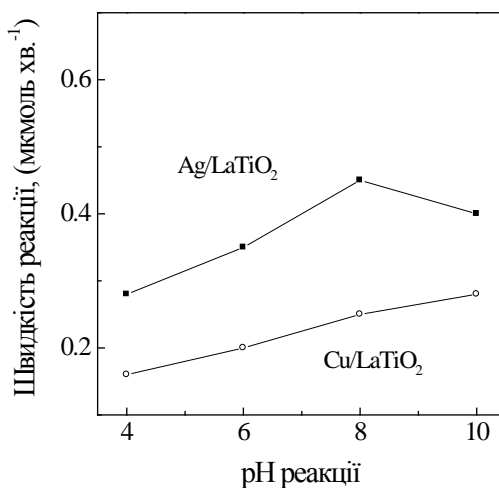


Рис. 11. Залежність швидкості утворення водню від рН реакційного середовища

## Отримання водню

Ця залежність може пояснена декількома причинами [26, 29, 30], ефекти рН на положення валентності - і рівня смуги провідності напівпровідника щодо таких і окислювально-відновних пар у розчині, зарядом на поверхні напівпровідника, хімічними перетвореннями речовин у розчині й зміною розміру конгломератів сформованих часток фотокаталізатор.

Ефект впливу температури розчину на фотокаталітичну активність був досліджений у діапазоні 310-360 К, і отримані результати представлені на рис. 12.

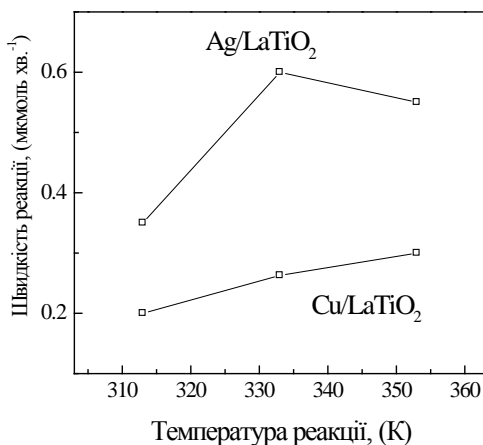


Рис. 12. Залежність швидкості утворення водню від температури реакції

Збільшення температури від 310 до 333 К приводить до збільшення максимуму швидкості утворення водню. Подальше збільшення температури до 553 К веде до незначного росту швидкості реакції.

Таким чином, незначне збільшення швидкості реакції при  $T = 333-353$  К, у порівнянні з  $T = 313$  К, можливо пояснити ефектом температури на (темнові) кроки реакції. Вони містять у собі адсорбційне – десорбційна рівновага реагентів і продуктів реакції, стабілізація проміжних продуктів, відхід від поверхні адсорбованої частки, і т.д. [26]. Також можливо, що температура торкає теплових каталітичних шляхів реакції, що відбуваються на поверхні напівпровідника й на поверхні кристалітів металу, таких як окислювання метанолу й проміжних продуктів реакції.

Як видно із рис.13. енергія активації в незначній мірі відрізняється від наведених даних [15]. Що є доцільним бо вона не залежить від факторів таких, як інтенсивність UV опромінення, рН середовища, кількість каталізатора, тоді як в значною мірою корелює з фотопровідністю  $TiO_2$

## Отримання водню

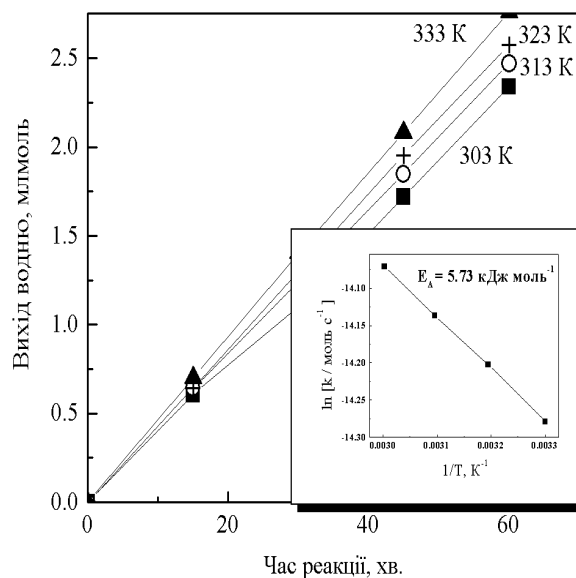


Рис. 13. Залежність виходу водню при різній температурі реакційного середовища та енергія активації цього процесу на каталізаторі Ag/TiO<sub>2</sub>La

Для з'ясування ефективності роботи отриманого каталізатора Ag/TiO<sub>2</sub>La в системах, з участю водорозчинних органічних сполук були проведені додаткові експерименти і отримані наступні закономірності: максимальна кількість водню отримана в системі метанол – вода далі метанол > етанол > ізо-пропанол > етиленгліколь > бутанол = гліцерин > ацетальдегід > оцет

\* \* \*

Отже, одержані результати вказують на те, що модифікування лантан вмісного діоксиду титану іонами міді та срібла дозволяє одержати активні каталізатори реакції фотолізу водно спиртових систем. Активність цих каталізаторів залежить від вмісту срібла та значення питомої поверхні. Присутність метанолу сприяє росту швидкості цієї реакції та збільшенню виходу водню. Каталізатори на основі La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, одержані шляхом співосадження в умовах контрольованого гідролізу з вмістом Ag 1,0 %, є найбільш активними каталізаторами, щодо отримання водню із систем вода-органічні сполуки.

Одержані результати вказують на те, що модифікування діоксиду титану іонами міді та срібла дозволяє одержати активні каталізатори реакції фотолізу водних розчинів органічних сполук. Оптимальні результати для LaTiO<sub>2</sub>, з вмістом Ag 1,0 %, тоді як більший та менший вміст має негативний ефект на фотокаталітичну активність. Вихід

## Отримання водню

водню залежить від початкової концентрації органічних сполук і збільшується приблизно на два порядки в умовах збільшення концентрації органічних сполук. Активність цих каталізаторів залежить від вмісту срібла, рН та температури реакційного середовища. Швидкість реакції зростає при нейтральних і лужних значеннях рН розчинів, та збільшується при зростанні температури від 40 до 80 °С.

### Перелік посилань

1. Gabriele Centi and Rutger A. van Santen. Renewable Catalytic Technologies – a Perspective. *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*. 2007.
2. Clark, W.W. and Rifkin, J. A Green Hydrogen Economy, *Energy Policy*, 34(17)(2006) 2630-2639.
3. Rostrup-Nielsen JR. Fuels and energy for the future. *Catal Rev* 46 (2004)247.
4. J.A. Turner. Sustainable Hydrogen Production. *Science* - V. 305. 5686. P. 972 - 974.
5. A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238 (1972) 37-38.
6. Lewis N. Light work with water. *Nature* (2001) 414-589.
7. Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K *Renew Sustain Energy Rev* 11(2007) 401.
8. Melis, A. Green algal hydrogen production: progress, challenges and prospects. *Int. J. Hydrogen Energy* 27(2002)1217-1228.
9. Woodward J, Orr M, Cordray K, Greenbaum Enzymatic production of biohydrogen. *Nature* 405(2000)1014.
10. D. Mohan, C. U. Pittman, Jr., and P. H. Steele. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20 (2006) 848.
11. R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic. Hydrogen Generation by Catalytic Reforming of Oxygenated Hydrocarbons in Liquid Water. *Appl. Catal. B* -56 -2005 P- 171.
12. R. Inaba et al. Synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> particles in reverse micelle systems and their photocatalytic activity for degradation of toluene in gas phase. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* - 260 – 2006 P- 247–254.
13. N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao, P.P. Edwards. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst - Effect of catalyst composition and reaction conditions. *Fuel* - 87 -2008 P- 3483.
14. H.-J. Choi, M. Kang Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3841– 3848.
15. M. Zalas, M. Laniecki Photocatalytic hydrogen generation over lanthanides-doped titania.

- Solar Energy Materials & Solar Cells - 89 – 2005 P.- 287–296.
16. K.I. Gnanasekar, V. Subramanian, and J. Robinson, Direct conversion of TiO<sub>2</sub> sol to nanocrystalline anatase at 85 °C . J. Mater. Res. - 17, - 6, - 2002.
  17. L. Zhang, J.C. Yu. A simple approach to reactivate silver-coated titanium dioxide photocatalyst . Catalysis Communications - 6 - 2005 P.- 684–687.
  18. Alejandro A., Medina F., Rodriguez X., Salagre P., Sueiras J.E.. Preparation and Activity of Cu-Al Mixed oxides via Hydrotalcite-like Precursors for the Oxidation of Phenol Aqueous Solutions. J. Catal. –1999. - V. 188. - P. 311-324.
  19. T. Sreethawong, S. Yoshikawa Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt supported on mesoporous TiO<sub>2</sub> prepared by single-step sol–gel process with surfactant template. International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 786 – 796.
  20. Gosselink J.W. Sulfide catalysts in refineries. CATTECH -1998-V. 4- P. 127-143.
  21. J.-W. Park, M. Kang Synthesis and characterization of Ag<sub>x</sub>O, and hydrogen production from methanol photodecomposition over the mixture of AgO and TiO<sub>2</sub>. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 4840 – 4846.
  22. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W Adsorption by Powder and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications - San Diego: Acad. Press, 1999. – P. 439-441.
  23. N.-L. Wu, M.-S. Lee, Enhanced TiO<sub>2</sub> photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1601 – 1605.
  24. A.A. Nada et al. Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts. International Journal of Hydrogen Energy -30 - 2005 P- 687 – 691.
  25. M. Ni et al., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. Renewable and Sustainable Energy Reviews - 11 – 2007 P- 401–425.
  26. M.-S. Park, M. Kang, The preparation of the anatase and rutile forms of Ag–TiO<sub>2</sub> and hydrogen production from methanol/water decomposition. Materials Letters - 62 - 2008 P-183–187.
  27. Garg S., Soni K., Rumarana G., Bal R. et al. Acidity and catalytic activities of sulfated zirconia inside LaTiO<sub>2</sub> . Catal. Today. - 2008. - V. 12. - P.275.
  28. Yamada T., Zhou H-S., Hiroishi D., Tomita M., Ueno Yu., Asai K., Honma I. Platinum surface modification of LaTiO<sub>2</sub> by -radiation treatment . Adv. Mater.-2003 - V. 15(6)- P. 511- 513.
  29. N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao, P.P. Edwards. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst – Effect of catalyst composition and reaction



## ***Отримання водню***

conditions . Fuel - 87 -2008 P- 3483.

30. L. Zhang, J.C. Yu. A simple approach to reactivate silver-coated titanium dioxide photocatalyst. Catalysis Communications - 6 - 2005 P.- 684–687.
31. Грег С., Синг К. Адсорбция, Удельная поверхность, Пористость. – М.: Мир, 1984. - 310 с.

## **1.7. ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ПЛАЗМОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

Ще в 1997 р. Програмою державної підтримки розвитку нетрадиційних і поновлюваних джерел енергії та малої гідро- та теплоенергетики, схваленою постановою Кабінету Міністрів України від 31 грудня 1997 р. № 1505, було визначено, що найпотужнішим ресурсом для економії традиційних паливно-енергетичних ресурсів (ПЕР) в Україні є використання альтернативних палив [1, 2(п. 8.2.4)]. За виконанням тоді прогнозом на 2010 р. цей показник склав 20,03 млн. т у.п./рік (у.п. – умовне паливо, теплотворність якого свого часу була наближена до вугілля і складає 29,3 МДж/кг (7000 ккал/кг)). Про особливу важливість цього ресурсу для розвитку національної економіки свідчило також прийняття спеціального Закону України "Про альтернативні види рідкого та газового палива" в 2000 році [2 (розд. 16; підрозд. Д2.24)]. Нещодавніми змінами до згаданого Закону (відповідно до яких він також отримав назву "Про альтернативні види палива") передбачене істотне розширення використання твердих, рідких і газових палив біологічного походження як поновлюваної сировини. В ньому введений також окремий термін «біоводень» (чим підкреслюється поновлюваний характер отриманого енергетичного продукту); це – водень, отриманий з біомаси, який використовується як паливо. Незалежно від цього загалом до альтернативних видів газового палива належить, зокрема, газ, одержаний у процесі переробки твердого палива (кам'яне та буре вугілля, горючі сланці, торф). Зазвичай, до складу продуктів такої переробки входить також водень. Таким чином, вітчизняне законодавство визначає важливість розвитку технологій отримання цього альтернативного палива.

Сучасні технології продукування альтернативних палив дозволяють істотно розширити сировинну базу для їхнього виробництва. Наприклад, нині для цієї мети все більш широке застосування знаходять плазмові технології [3]. На основі їх використання можна газифікувати навіть найбільш низькоякісну вуглецеву сировину, як-то тверді побутові відходи, а у випадку небезпечних відходів – вітрифікувати

## **Отримання водню**

(іншими словами – оплавити та покрити склоподібною масою в умовах високих температур) тверді залишки переробки; це дозволяє безпечно зберігати їх у ґрунті або використовувати як будівельний матеріал. До того ж вони отримуються в мінімальній кількості (на рівні відсотків від початкової маси). Крім того, за рахунок високих температур, характерних для плазмового середовища, можлива значна інтенсифікація технологічних процесів. Не випадково плазмові технології в цій сфері стали предметом детальних досліджень світової наукової спільноти, та зокрема, активно підтримуються Департаментом енергетики США [4 – 7].

У цьому підрозділі розглядається проблема отримання водню плазмовими методами з точки зору розвитку технологій виробництва альтернативних видів палив на основі експериментальних досліджень переробки вугілля, торфу, деревини та етилового спирту (останні з них є відновлюваною сировиною), виконаних в Інституті газу НАН України.

### **Водень як вторинне джерело енергії**

Чимало представників «великої енергетики» мають певний скепсис щодо доцільності розвитку водневої енергетики, відштовхуючись від найбільш відомої технології отримання водню на основі електролізу води. Дійсно, вода є кінцевим продуктом окислення водню як палива і тому важливість розвитку таких технологій з точки зору отримання енергії є доволі сумнівною. Тим більше, що з точки зору Протоколу до «Енергетичної Хартії з питань енергетичної ефективності і суміжних екологічних аспектів» від 12 грудня 1994 року – своєрідної «Біблії» сучасної світової культури природокористування (див., наприклад, [2 (розд. 1, 17; підрозд. Д2.3)]) – взагалі не можна «висмикувати» процес власне використання палива із загального циклу від його утворення до переробки відходів. Тому згідно з цим Протоколом уводиться поняття «енергетичний цикл», який включає діяльність, пов'язану з пошуковими роботами, розвідуванням, виробництвом, перетворенням, зберіганням, транспортуванням, розподілом і споживанням різних форм енергії і переробкою та видаленням відходів, а також зупинення, припинення та закриття такої діяльності з метою зведення до мінімуму шкідливого екологічного впливу – тобто весь енергетичний ланцюг. Очевидно, що загальний енергетичний ефект від отримання водню в процесах електролізу води є негативним, зважаючи на неминучі втрати енергії у процесах її перетворення.

Софізм полягає в тому, що прихильники водневої енергетики не завжди чітко позиціонують роль водню серед інших ПЕР. Дійсно, нікого не бентежить, наприклад

## **Отримання водню**

той факт, що з тих же міркувань навіть електрична енергія є не надто ефективним енергетичним продуктом. Якщо говорити про втрати енергії у процесах її перетворення з теплової в електричну та додаткові втрати останньої у процесі транспортування до споживача (так звані втрати в мережах), то сумарний коефіцієнт використання палива у виробництві цього енергоресурсу в Україні не перевищує 0,25 [2 (розд. 3, 26)]. Іншими словами, електроенергія (як і воднева) не є первинним енергетичним ресурсом. Проте безсумнівні її переваги щодо, принаймні, гнучкості використання роблять цей продукт абсолютно привабливим для широкого застосування. Такою ж безсумнівною привабливістю – наприклад, у транспортних технологіях – вбачається у перспективі використання водню.

Повертаючись до прикладу технологій виробництва водню на основі електролізу води з використанням електричної енергії із загальних мереж, слід наголосити, що згаданий вище сумарний коефіцієнт використання первинного палива додатково знижується, оскільки реальний технологічний процес також неминуче супроводжується певними технологічними втратами електричної енергії [8]. З урахуванням цих обставин цілком логічним є інтерес дослідників до отримання водню на основі безпосереднього використання вуглецевмісної сировини. Іншими словами, йдеться про пряме перетворення у цих процесах хімічної енергії первинного палива, максимально уникаючи доволі неефективної стадії проміжного виробництва електричної енергії. Плазмові технології газифікації є прийнятими в цьому сенсі компромісом, оскільки в них здебільшого частина енергії, яка витрачається на генерацію плазми, є значно меншою, ніж складова хімічної енергії початкової сировини. Нижче це ілюструє приклад експериментальних досліджень процесу газифікації розчину біоетанолу.

### **Загальні особливості технологій газифікації вуглецевмісної сировини**

На перший погляд, уже на термінологічному рівні постановка заявленої цим підзаголовком проблеми стосовно водневої енергетики є не надто строгою, оскільки не очевидним є джерело походження водню у процесах газифікації – принаймні, при використанні сировини з домінуючим вмістом власне вуглецю. Сутність цих технологій впливає з розгляду основних реакцій газифікації вуглецю [9]:

- газифікація киснем (неповне горіння)

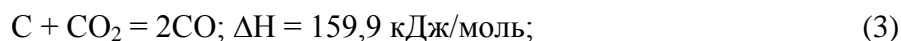


- горіння в кисні

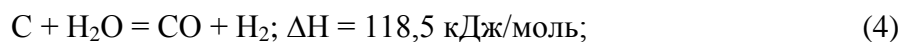


## Отримання водню

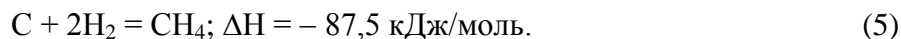
- газифікація вуглекислим газом (реакція Будуара)



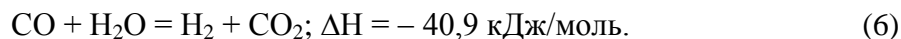
- газифікація водяною парою (реакція водяного газу)



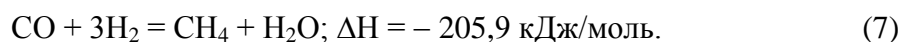
- газифікація воднем (гідрогазифікація)



- реакція водяного зсуву

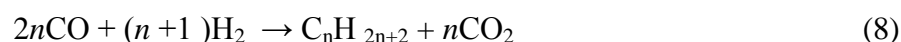


- реакція метанізації; використовується для підвищення теплотворності газового палива, зокрема – отримання замітника природного газу на основі газифікації вугілля (оптимальний тиск  $p = 2 - 2,5$  МПа, температура  $T > 280$  °С):



Ентальпії реакцій вказані за нормальних умов; для вугілля використано стандартну ентальпію утворення  $H^0 = 12,5$  кДж/моль, яка відповідає коксовому вуглецю (а не графітізованому вугіллю).

Ключовою для процесів газифікації, що тут обговорюються, є реакція вуглецю з водяною парою (4), яка дає монооксид вуглецю та водень. Ця суміш може безпосередньо використовуватись як газове паливо, або ж з неї вилучається власне водень, що є визначальним для цієї роботи. Інше її застосування – як сировина для виробництва рідких палив [10]. Строго кажучи, доволі поширений нині термін «синтез-газ» є дещо неоднозначним. У широкому сенсі він відповідає довільній суміші  $CO + H_2$  [11], у проміжному – суміші, в якій мольне відношення  $CO/H_2$  складає від 2 : 1 до 1 : 3 [12], у вузькому – стосується такої суміші  $CO + H_2$ , співвідношення компонент якої є оптимальним для синтезу рідкого палива у процесі Фішера-Тропша [10]:



(для бензинів  $n$  складає 5–12, для дизельних палив – 13–18); у початковому варіанті цей процес здійснювався з використанням залізного каталізатора.

У період максимального практичного використання згаданих технологій продукти газифікації найчастіше класифікувались відповідно до базових процесів їх отримання: повітряний газ (результат неповного спалювання сировини у повітрі згідно з реакцією (2)), водяний газ (отримуваний у процесі (5)) і т.п., а загалом вони відносились до генераторних газів [13]. Серед вітчизняних вчених одним з найбільш відомих спеціалістів і творців основ теорії газогенераторного процесу був засновник Інституту газу НАН України Доброхотов М.М. [14] (див. також [13]).

## *Отримання водню*

Згадана вище базова реакція (4) для отримання водню є ендотермічною. Тому, зазвичай, її поєднують в одному процесі з екзотермічними реакціями вуглецю з киснем (1) і (2), які так чи інакше до цього часу є одним з основних джерел енергії на Землі. Практично це реалізується в так званих парокисневих технологіях газифікації вугілля [9 – 11, 13].

Наведені реакції (1) – (7) містять інформацію про стехіометрію та енергетику процесів газифікації, але нічого не кажуть про їхню повноту та характер протікання. Такі дані можна отримати лише шляхом урахування термодинамічних та кінетичних закономірностей, а також умов стаціонарного режиму [9]. З них випливає, що ці реакції можна розділити на дві групи: (3) і (4), в яких ріст температури сприяє утворенню кінцевих продуктів, і (5) – (7), в яких, навпаки, рівновага зміщується в бік вихідних речовин. Ця інформація важлива для оптимізації процесів газифікації. Зокрема, для максимального отримання в них водню згадану вище парокисневу технологію часто доповнюють окремим технологічним циклом конверсії монооксиду вуглецю в реакції зсуву (6).

Константи рівноваги для рівнянь реакцій (3) – (7) відомі [9] і в принципі з них можна отримати єдине узагальнене рівняння процесу газифікації та відповідну константу рівноваги, яка визначає рівноважний склад його продуктів з урахуванням усіх реакцій. Однак такий підхід є некоректним, оскільки в цьому випадку вважається, що всі рівноважні процеси рівноправні й протікають одночасно один з одним. Така картина не відповідає реальності. У газогенераторі існує просторовий розподіл температур, тиску й концентрацій [13, 14]. Тому рівноважний склад змінюється по об'єму залежно від температури й тиску. Не всі реакції протікають одночасно, деякі розвиваються послідовно одна за одною. Таким чином, вирішальний вплив на склад продуктів газифікації має швидкість встановлення рівноваги, яка описується реакційною кінетикою. Як добре відомо, швидкість хімічного реагування експоненційно збільшується з ростом температури. Тому необхідно розрізняти склад газу відповідно до термодинамічної рівноваги, і склад, який досягається згідно з кінетикою при заданому часі реагування. Особливо важливим є урахування цієї обставини, коли газифікація здійснюється в плазмових струменях.

Слід наголосити, що реакції (1) – (7) адекватно описують процеси власне газифікації вуглецевмісної сировини. Проте значну проблему складають побічні процеси, серед яких – проблеми утворення сажі на стінках реактора, в якому здійснюється газифікація та осаджування смолистих речовин, які зазвичай входять до складу органічної частини сировини. Ці побічні процеси стали причиною багатьох невдалих конструкцій газогенераторів. Як буде показано нижче на прикладі газифікації

## **Отримання водню**

медичних відходів, цю проблему можна подолати на основі оптимізації складу реагентів в газифікаторі та температурних режимів.

### **Особливості використання вуглеводневої сировини для отримання водню**

Нині найбільш масштабним методом отримання водню в світі є парофазна конверсія природного газу – процес, що є зворотнім до реакції (7); для компенсації ендотермічного ефекту цього процесу 25 – 40 % вихідного природного газу спалюють у кисні. Теоретично на отримання 1 т водню необхідно витратити 2,5 т метану, а фактично – значно більше [8].

Основний недолік цього методу відповідає загальній проблемі майбутніх перспектив використання нафти та газу. Дійсно, лише в другій половині ХХ ст. технології газифікації вугілля [9] переважно втратили свою значимість внаслідок дешевизни та доступності нафтогазових ресурсів, що зумовило поступове заміщення використання вугілля природним газом. Проте на відміну від вугілля, поклади якого розподілені доволі рівномірно між країнами світу, наявність родовищ газу та нафти є пріоритетом тільки окремих країн [15]. На рівні міжнародних відносин проблема доступу до цих ресурсів стала однією з ключових протягом останнього сторіччя. У складному переплетенні цих інтересів ціни на нафту зазнають драматичних змін, яскравим проявом яких стала перша світова енергетична криза 1973 року [16].

Більше того, згідно з низкою прогнозів вважається, що розвіданих запасів вистачить: нафти – на 30-40 років, природного газу – на 60-70, а вугілля – на 250-300. За одним з таких прогнозів 1975 року [12 (рис. 1.2)], людство повинно було б уже відчувати скорочення світового видобутку нафти. Нагнітання цих обставин у суспільну свідомість зумовило безпрецедентне зростання вартості нафтогазових ресурсів на світових ринках: від 1,90 долара за барель сирої нафти (160 л) протягом 1949-70 рр. до рівня 11 – у період згаданої кризи і до 150 дол./барель декілька років тому. Реально світова економіка не відчуває зменшення запасів традиційних видів палив завдяки відкриттям нових родовищ ПЕР. А в майбутньому очікується включення в господарський оборот, наприклад, величезних покладів гідратів метану (сполуки, що є результатом дипольної взаємодії молекул води та легких вуглеводнів). Запаси метану в них перевищують навіть світові запаси вугілля. Проте енергетичні стратегії багатьох країн світу, зокрема – України [17], передбачають скорочення імпорту газу на користь споживання власних ресурсів ПЕР. Це відповідає також загальним принципам забезпечення енергетичної безпеки держав. Таким чином, орієнтація на природний газ як сировину для виробництва водню в Україні має доволі обмежені перспективи.

## Отримання водню

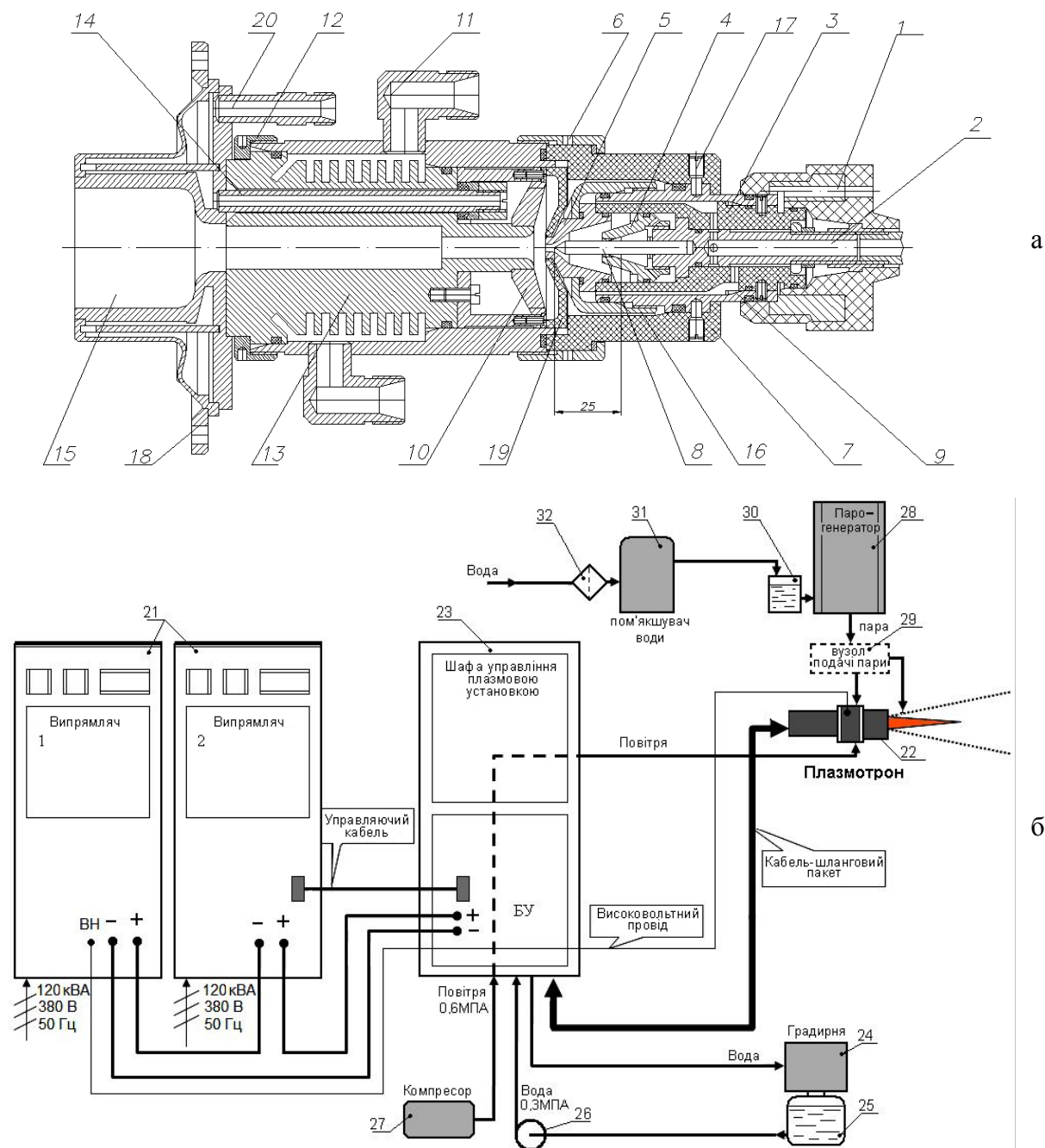


Рис. 1. Плазмова апаратура для проведення газифікації вуглецевмісних матеріалів: плазмотрон паро-повітряний ПЛР-3П у розрізі (а) та спеціалізований пароплазмовий агрегат у цілому (б): 1 - розподільник; 2- тримач катод; 3 - корпус ізоляційний; 5 - діафрагма; 6 - гайка накидна; 7- корпус ізоляційний; 8- катод; 9- корпус; 10- завихрювач; 11 - корпус; 12 - гайка накидна; 13- сопло-анод; 14 - трубка приєднувальна; 15- корпус; 16- гайка; 17- гвинт; 18- фланець; 19 - уставка керамічна; 20 – штуцер; 21 – випрямляч; 22 - плазмотрон з кабель-шланговим пакетом; 23 - шафа управління плазмовою установкою; 24 - градирня; 25 - проміжний бак для води; 26 - насос відцентровий; 27 - установка компресорна; 28 - агрегат парогенеруючий електричний; 29 - вузол подачі пари; 30 – бак для зм'якшеної води; 31 - пом'якшувач води; 32 - фільтр тонкого очищення



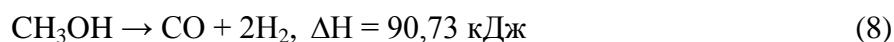
## Отримання водню

Незалежно від цього доступ до ресурсів нафти й газу в міру виснаження діючих родовищ стає все більш ускладненим і вимагає застосування більш досконалих технологій, сприяючи поступовому збільшенню їх вартості. Цей комплекс проблем доволі давно усвідомили розвинені країни світу, створюючи умови для розширення застосування в національних економіках джерел енергії, альтернативних традиційним. Проте їх розвиток вимагав і нині часто вимагає дотацій.

Слід наголосити, що зростання світових цін на нафтогазові ресурси останніх десятиліть мало пов'язане з собівартістю їхнього виробництва. Справа в тому, що потужні енергетичні системи і потоки – це продукт і предмет безперервної взаємодії (найчастіше закулісної) політичної та ділової еліт як в окремих країнах, так і на світовому рівні; звичні ринкові механізми тут є не надто ефективними. Тому тим більш важливим є прецедент, який стався в 2009 р., коли обсяги видобутку сланцевого газу – альтернативного палива – за своїми масштабами забезпечили весь приріст видобутку метану в США та зумовили майже двократне зменшення ціни на природний газ у цій країні [18]. Це означає, що настає якісно новий етап розвитку ринку альтернативних палив, коли вони починають формувати межу зростання ринкової вартості традиційних ПЕР.

Істотно також, що ті чи інші види альтернативних палив можуть вироблятися в країнах, позбавлених ресурсів нафти чи природного газу, об'єктивно сприяючи розвитку високих технологій у ПЕК. Особливо привабливим у цьому відношенні згідно з ідеями сталого розвитку є використання поновлюваних джерел енергії. Симптоматично, що представлені у цьому підрозділі дослідження ґрунтуються переважно на використанні відновлюваної сировини, зокрема – спирту.

У свій час процеси одержання водню зі спирту досліджувалися в Інституті газу НАНУ на основі розкладання водного розчину метанолу [19 – 21]<sup>3</sup>. У цьому процесі домінуючими є реакції власне розкладання метанолу



та водяного зсуву (6). Зважаючи, що цільовим продуктом процесу є водень, доцільно проводити реакцію (6) у максимальному обсязі, причому сумарна реакція є ендотермічною:



(реакції записані для газової фази). Для її здійснення потрібне підведення тепла ззовні. Автотермічне протікання процесу можливе тільки при додаванні до вихідних речовин

---

<sup>3</sup> Змістовна частина цих досліджень представлена тільки в роботі [21], яка довгий час була засекреченою. Справа в тому, що вказані дослідження проводилися з метою потенційного оснащення малих підводних човнів безшумними джерелами енергії на основі паливних елементів. Нині вона є доступною в фондах бібліотеки Інституту газу НАНУ

## **Отримання водню**

вільного кисню. Може використовуватися, зокрема, кисень повітря або пероксиду водню. Однак у такому варіанті він супроводжується зниженням концентрації водню в сухому газі від 75% при суто паровій конверсії до 67,2% – при пароповітряній і до 73,7% – при пероксидній. Це відбувається внаслідок розведення конвертованого газу продуктами повного окиснення ( $H_2O$  та  $CO_2$ ).

Експериментальні дослідження [21] проводилися із застосуванням цинк-хром-мідного каталізатора. Спостерігався швидкий ріст утворення водню зі зростанням температури; для згаданого каталізатора основне перетворення метанолу у водень відбувалося в області 250–300°C. При температурі 320–330 °C досягалося майже повне його розкладання. У випадку стехіометричного співвідношення метанол/пара отримувався газ такого складу, об. %:  $H_2$  – 65,9;  $CO_2$  – 17,3;  $CO$  – 7,0;  $H_2O$  – 8,4;  $CH_3OH$  – 1,4 (тиск  $p = 2,5$  бар). Далі здійснювалося принципово необхідне для забезпечення роботи паливного елемента очищення суміші від монооксиду вуглецю шляхом її метанізації. В результаті виконання роботи [21] були розроблені технологічна схема й основна апаратура продуктивністю по водню 180  $nm^3/год$ .

### **Плазмові технології газифікації: загальна характеристика**

В плазмових технологіях газифікації частина тепла, необхідного для перебігу ендотермічного процесу утворення синтез-газу з вуглецевмісної сировини (4), вводиться в систему, наприклад, з водяною плазмою, а не за рахунок спалювання частини палива, що газифікується [22 – 24]. До переваг цієї технології відносяться:

- відсутність баластного азоту в продуктах газифікації, що майже в чотири рази підвищує їхню теплотворну здатність порівняно з технологіями повітряної газифікації – до 11,1 МДж/м<sup>3</sup>;
- мінімізація розведення конвертованого газу продуктами повного окиснення
- забезпечення високих параметрів процесу газифікації (температура близько 1200 °C або вища) незалежно від якості вихідної сировини;
- можливість оптимізації процесу газифікації в реальному часі завдяки гнучкості методів контролю та управління електротехнічними системами, що забезпечують його проведення;
- максимальний вміст водню у продуктах газифікації.

Ще на перших етапах виконання Інститутом газу НАНУ проекту «Методи та перспективи отримання водню на основі застосування плазмових технологій» у рамках цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми водневої енергетики» було показано [22, 25], що в умовах значно зрослої

## *Отримання водню*

вартості нафтопродуктів використання технологій плазмової конверсії палив є економічно доцільним. Практичним резервом для подальшого зростання їхньої ефективності є рекуперация значних обсягів теплової енергії й інших горючих компонентів, що супроводжують реальний процес газифікації, режим використання нічного тарифу на електроенергію [16], реалізація переваг використання нерівноважної плазми [26].

Застосування плазмових технологій має виключні переваги для газифікації небезпечних відходів. За наявності в їх складі хлорвмісних компонентів (наприклад, при переробці медичних відходів), особливу небезпеку представляє утворення високотоксичних діоксинів і фуранів, які активно утворюються при температурах процесу  $\leq 800$  °C. Для їх гарантованого знищення вимагається витримка продуктів газифікації при температурі 1200°C не менше 0,4 с і подальше їхнє швидке охолодження та очищення від неорганічних хлорвмісних компонентів (переважно HCl). Як показує спеціальний аналіз [27] на прикладі переробки целюлози  $C_6H_{10}O_5$ , автотермічний режим газифікації взагалі неспроможний забезпечити такі параметри процесу. Для переведення хлору у відносно легку для очищення сполуку HCl та одночасно запобігання сажоутворенню важливо підтримувати в газифікаторі достатню кількість водяної пари; технологічно це здійснюється в використанні промислового комп'ютера, який контролює параметри процесу.

Цитовані вище роботи стосуються так званої термічної плазми. Означення «термічна» відповідає доволі щільній плазмі (як правило атмосферного тиску або ще вищого), в якій температури електронної, йонної та атомарної компонент практично не відрізняються між собою, іншими словами, вона є близькою до рівноважної. Саме такий стан плазми характерний для плазми атмосферної електричної дуги або струменя плазмотрона.

Значні переваги можуть мати методи отримання водню на основі використання різко нерівноважної плазми, якщо вдасться організувати процес так, щоб максимально селективно і ефективно використовувати ті або інші властивості розряду. Стосовно обговорюваної проблеми передбачається використовувати ту обставину, що хімічні зв'язки C-H, C-O та інші легко розриваються під впливом електронів плазми; при цьому в нерівноважному розряді вдасться істотно нагрівати тільки електронну компоненту, не витрачаючи енергію на розігрівання баластної в цьому відношенні важкої компоненти. Як правило, такий стан властивий плазмі, яка має відносно невелику концентрацію заряджених частинок.

У роботі [28] для цієї мети використаний розряд змінного струму 155 мА частотою 50 Гц напругою 0,4 – 1 кВ між графітовими електродами, через порожнини в

## **Отримання водню**

яких пропускався розчин етанолу. Вихід по водню в перерахунку на сухий газ склав 72 – 60 % для мольних концентрацій спирту 5 – 70 %, відповідно. Кінетичні процеси, що протікають в плазмі подібного нестационарного розряду в плазмово-рідинній системі стосовно паро-плазмової конверсії розчину етанолу аналізувалися в роботі [29]. Показано що у відносно невеликих об'ємах мікророзрядів в такій системі можна отримувати високі концентрації водню близько  $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при відносно невеликих концентраціях двоокису вуглецю. Проте нині такі процеси обмежені невеликими об'ємами і, відповідно, малою продуктивністю реакційних об'ємів реакторів.

Технологія газифікації вугілля з використанням нерівноважної плазми, яка розроблена в Інституті газових технологій (США), включає тонке подрібнення вугілля до розміру частинок менше 20 мкм, суміш якого з парою води обробляється плазмово бар'єрного розряду потужністю 200 Вт з міжелектродною діелектричною вставкою з керамічних матеріалів [30, 31]. Роль подрібнення полягає у збільшенні активної реакційної поверхні частинок вугілля, а роль плазми – у створенні активних центрів реакції на поверхні вугілля і, зрештою, – в сприянні хімічним реакціям газифікації. В результаті вугілля конвертується в продуктивний газ при температурі від 500°C до 700 °C, який подається до блоку очищення, а потім – до установки для розділення газів і уловлювання CO<sub>2</sub>. Як наголошується, плазмова технологія показала можливість зниження на 25% вартості і щонайменше на 10% підвищення ефективності виробництва порівняно з традиційною газифікацією.

### **Виділення водню із суміші продуктів газифікації**

Плазмові технології газифікації вуглецевмісної сировини, як і менш високотемпературні, при їх використанні для потреб водневої енергетики передбачають виділення водню із суміші продуктів газифікації або принаймні її збагачення. Як уже згадувалося вище, для цієї мети можна скористатися реакцією водяного зсуву (6) або застосуванням каталізаторів. В останні десятиліття високих показників вилучення водню дозволили досягнути технології короткоциклової адсорбції, які ґрунтуються на селективності процесу адсорбції на поверхні твердого тіла залежно від сорту газу та тиску; адсорбент поглинає певний сорт газу із суміші до настання динамічної рівноваги між адсорбцією та десорбцією, після чого він підлягає регенерації (вилучення водню – 50 – 96 %, чистота – 99,9999 %, продуктивність – до  $10^5$  нм/год.). Значного прогресу досягли також мембранні технології, в яких мембрана виконує функції не тільки розділювача, а й сама є частиною каталітичного реактора. Вибірково видаляючи

## **Отримання водню**

продукт із реакційної системи, мембранний реактор дозволяє досягнути вищих показників конверсії, ніж традиційний реактор за тих же робочих умов [32].

На сьогодні є цілком доведеною технічна можливість інтеграції плазмових методів газифікації вугілля або твердих відходів й мембранних систем розділення газів. Наприклад, інтегральна система плазмового конвертора і керамічних мембран для виробництва й очищення водню на основі переробки цієї сировини представлена в [33] (див. також [34, 35]). Керамічні мембрани для розділення водню в масштабі дослідної установки забезпечили потік понад  $31 \text{ нм}^3/(\text{м}^2 \text{ год.})$  і селективність  $\sim 100000$  по водню та 8000 годин безперервної роботи в умовах реакції водяного зсуву [36].

До одних з найперспективніших мембранних матеріалів для виділення водню в процесі газифікації вуглецевмісної сировини можуть бути віднесені протон-провідні керамічні матеріали типу перовскітів [37]. Ці матеріали на основі оксидів комплексів металів  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-x}$  і  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-x}$  мають високу протонну провідність. Найкращий для них робочий інтервал температур  $\sim 700\text{-}1200^\circ\text{C}$  і тиск 70 бар. Перовскітові мембрани мають унікальні властивості змішаної протон- і електронної провідності. При градієнті тиску водню на мембрані лише водень може проникати через неї. Потік водню може бути підвищений зниженням товщини мембрани і експлуатацією при високих температурах і тисках, властивих процесу газифікації вугілля. Вартість мембран становить  $\$ 16670 \text{ м}^{-2}$  (2005 р.) і зменшиться в перспективі до  $\$5550 \text{ м}^{-2}$ .

## **Генератори термічної плазми**

Зазвичай в якості джерела термічної плазми в технологічних застосуваннях використовуються плазмотрони – пристрої, які генерують плазмовий струмінь у потоці плазмоутворюючого газу [38]. Такого роду обладнання для потреб плазмопарової газифікації вуглецевмісної сировини в Україні вперше було розроблено в Інституті газу НАНУ в 2006 р. під час виконання першого етапу проекту «Методи та перспективи отримання водню на основі застосування плазмових технологій» [39]. Ця розробка була використана як базова для проектування установки для екологічно чистої переробки небезпечних відходів, збудованої в цьому ж Інституті в 2007 р. на засадах активного співробітництва з Інститутом електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України [40] (див. також [23, 24]). З урахуванням досвіду виконання згаданого проекту в процесі проведення випробувань цієї установки та подальшого її доопрацювання в 2008 р. був створений плазмотрон наступного покоління типу ПЛР-ЗП потужністю до 160 кВт

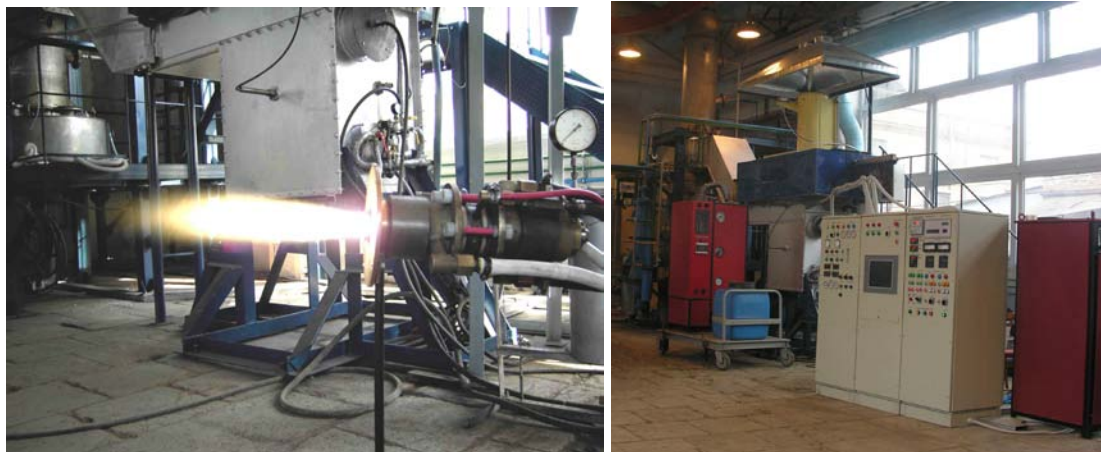
## ***Отримання водню***

(рис. 1) [41]. Він може працювати на чистому повітрі, суміші повітря з водяною парою та на чистій парі.

Процес генерування плазми полягає в підготовці плазмоутворюючого середовища (повітря – водяна пара) з необхідними тиском і температурою та їх подачі в електродуговий плазмотрон з порожнистими мідними електродами, між якими горить стабілізована вихором і магнітним полем електрична дуга. Джоулеве тепло електричної дуги розігріває компоненти плазмоутворюючого середовища до середньомасової температури близько 7000 °С. Генерований високошвидкісний плазмовий струмінь є теплоносієм і реагентом для процесів плазмохімічної переробки матеріалів.

Плазмотрон складається з трьох основних частин: рекуперативного підігрівача пари, вузлів катодного з сопловою вставкою та колектором і анодного (рис. 1,а). При його запуску спершу подається охолоджувальна вода на катод та анод, потім – аргон для захисту від окислення катоду (8), виготовленого з лантанованого вольфраму, та повітря в рекуперативну насадку. Запалюється допоміжна дуга в мінімальному проміжку між катодом (8) та діафрагмою (5) після його електричного пробую за допомогою осцилятора. Діафрагма (5) виконує три функції: формує газовахисну завісу біля катоду (8), забезпечує ініціювання дуги на основі пробую осцилятором проміжку "катод - діафрагма" та служить газодинамічним екраном, що відтинає циркуляційні потоки плазмоутворюючого середовища від катода. З боку вхідної частини сопла-анода діафрагма оснащена тепловим екраном (19) для недопущення конденсації водяної пари на стінці діафрагми, яка охолоджується водою. Після запалювання дуга виноситься газовим вихором й розтягується по осі.

Роботу плазмотрона забезпечують спеціалізований паро-плазмовий агрегат на основі двох послідовно з'єднаних випрямлячів АПР-400, шафа управління плазмовою установкою, система підготовки та подачі води, агрегат парогенеруючий електричний, вузол подачі пари та градирня (рис. 1,б). Живлення плазмотрона здійснюється від електромережі або дизель-генератора. Зовнішній вигляд плазмотрона та генерований ним плазмовий струмінь (у процесі налагоджувальних робіт), а також електротехнічне обладнання для його живлення показані на рис. 2.



а

б

Рис. 2. Зовнішній вигляд паро-плазмової апаратури: *а* - паро-повітряний плазмотрон у режимі генерації плазми в процесі налагодження установки для переробки медичних відходів (на задньому плані – реактор газифікатора); *б* – електротехнічне обладнання для живлення плазмотрона

За рівнем споживаної потужності та складністю сукупного допоміжного обладнання пароповітряний плазмотрон у складі обладнання для переробки медичних відходів не може бути використаний для проведення поточних лабораторних експериментів. Тому для цієї мети застосовується відносно малопотужний (до 3,5 кВт) серійний плазмотрон серії "Мультиплаз". У ньому в якості плазмоутворюючого середовища використовується водяна пара або розчин етанолу. У першому варіанті він застосовується нами для моделювання процесів плазмово-парової конверсії вуглецевмісних матеріалів, а в другому – для дослідження процесів безпосередньої плазмової конверсії розчину біоетанолу.

Електродна система плазмотрона "Мультиплаз" – це конусний катод (мідь-гафній) і порожнистий анод, розміщені на відстані 0,35 - 0,45 см між собою уздовж осі розрядної трубки. Стінки розрядної трубки виготовлені з пористого матеріалу і виконують функцію випарника робочої рідини. Анод має центральний отвір і виконує одночасно роль сопла. При запалюванні дуги між електродами сопло нагрівається, одночасно розігріваючи і активізуючи роботу випарника. В ньому робоча рідина перетворюється на пару з надлишковим тиском 0,4 - 1,2 атм. Для заправки плазмотрона як робоча рідина в наших експериментах використовується розчин етанолу в дистильованій воді при об'ємній концентрації 60 %. Максимальній потужності плазмотрона 3,5 кВт відповідає граничне значення розрядного струму 9,5 А.

При роботі плазмотрона можуть використовуватися аноди-сопла з різними діаметрами отворів для виведення потоку плазми з робочого об'єму плазмотрона в

## Отримання водню

реактор. При зменшенні діаметру анода збільшується, взагалі кажучи, гострота "фокусування" плазмового струменя. Це відповідає збільшенню температури плазми та концентрації зарядженої компоненти, а також швидкості плазмового струменя.

### Експериментальна установка для проведення лабораторних досліджень газифікації вуглецевмісної сировини

Принципова схема установки показана на рис. 3.

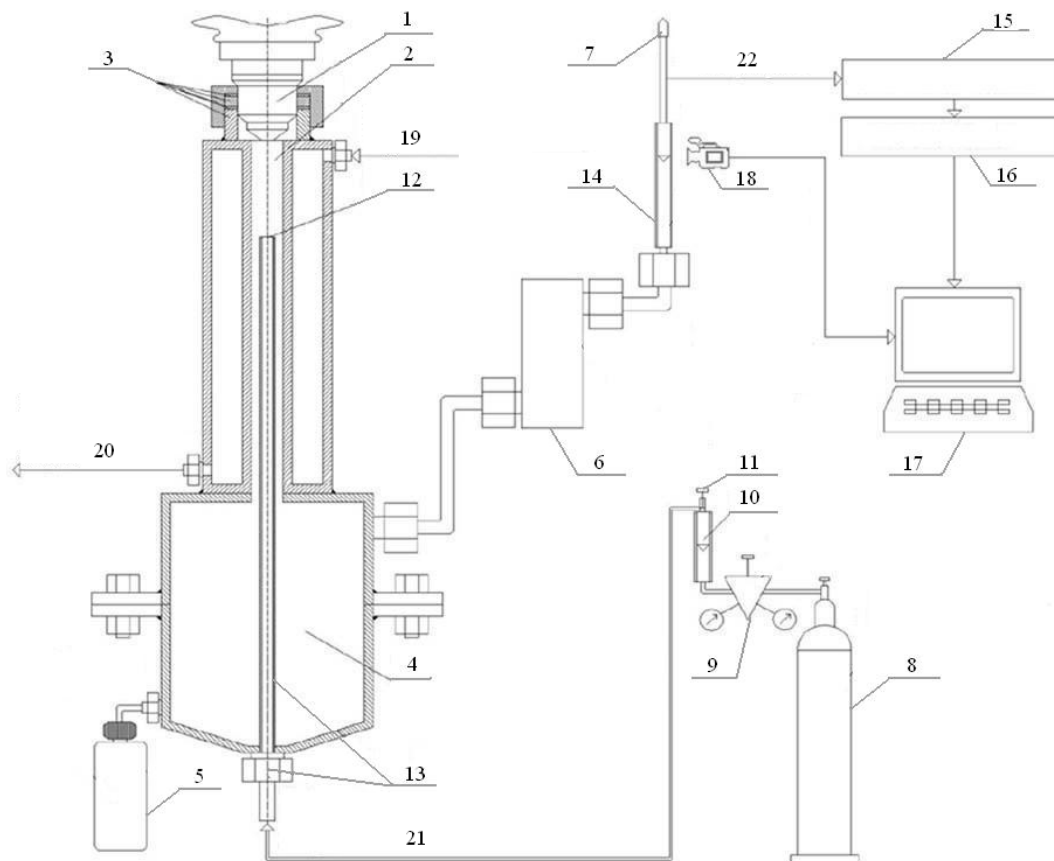


Рис. 3. Принципова схема експериментальної установки для проведення лабораторних досліджень газифікації вуглецевмісної сировини: 1 – плазмотрон «Мультиплаз»; 2 – реактор; 3 – модуль кріплення плазмотрона; 4 – збірник конденсату; 5 – ємність для конденсату; 6 – фільтр; 7 – пальник; 8 – балон захисного газу; 9 – редуктор; 10, 14 – ротаметри; 11 – голчастий клапан; 12 – вихід захисного газу в зону реагування; 13 – модуль введення захисного газу; 15 – хроматограф; 16 – інтерфейс; 17 – комп'ютер; 18 – Web-камера; 19 – вхід охолоджувальної води; 20 – вихід охолоджувальної води; 21 – вхід захисного газу; 22 – відбір проб

Вона включає плазмотрон "Мультиплаз - 3500", охолоджуваний реактор, збірник та ємність для конденсату, фільтр для сушки і очищення отриманого газу, пальник для



## **Отримання водню**

спалювання синтезу-газу, модуль для введення захисного газу в зону виходу реагуючого середовища з плазмотрона, два ротаметри, хроматограф для визначення складу сухого синтезу-газу, блок інтерфейсу, Web-камеру та комп'ютер. У верхній частині реактора знаходиться модуль кріплення плазмотрона.

Перед початком експериментів робочий об'єм установки продувається захисним газом ( $\text{CO}_2$ ). Після досягнення стабільного режиму роботи плазмотрон закріплюється соплом вниз у верхній частині корпусу реактора, а потік захисного газу заміщається продуктами конверсії спирту, які після зони реагування охолоджуються на стінках реактора, де відбувається конденсація вологи. Остання збирається в збірнику конденсату, а отриманий синтез-газ фільтрується для повного видалення вологи. Його обсяг визначається ротаметром, положення поплавця якого фіксується Web-камерою, приєднаною до комп'ютера. Далі сухий синтез-газ поступає в пальник для спалювання. На лінії між ротаметром і пальником відбираються проби отриманого газу для аналізу складу за допомогою хроматографа, який через інтерфейс сполучений з комп'ютером. Піки показників хроматографа, які відповідають рівню концентрацій тих або інших отриманих газів, виводяться на монітор комп'ютера. Таким чином, у комп'ютері фіксуються як обсяг отриманого синтез-газу, так і його склад. Досліджувалися залежність витрати і складу отриманого сухого синтезу-газу від електричної потужності плазмотрона при використанні анодів-сопел з отворами різних діаметрів для проходження плазмового струменя – 2,1 і 2,4 мм.

У випадку газифікації твердих палив установка включає керамічний реактор для розміщення зразків, як буде показано нижче.

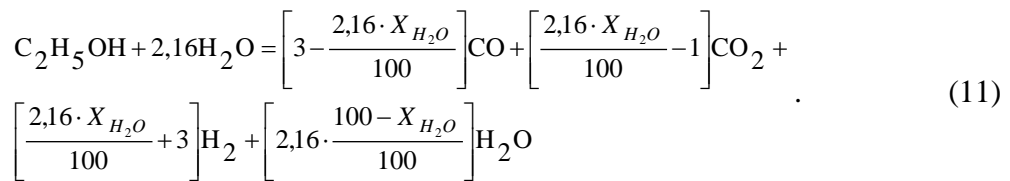
### **Плазмова конверсія розчину біоетанолу**

Взагалі кажучи, дослідження процесів отримання водню з метанолу, про які йшлося вище, не втратили актуальності до цього часу (див., наприклад, [42]). Проте нині активно вивчаються процеси отримання водню з етанолу з точки зору отримання біопалива; його значною перевагою є також менша токсичність [32]. Подібно до реакції (9) в цілому процес конверсії етанолу також є ендотермічним. Як уже зазначалося, в плазмових технологіях необхідна для протікання цього процесу енергія вводиться в систему з плазмою. В плазмотроні "Мультиплаз - 3500", в якому як робоча рідина використовується розчин етанолу в дистильованій воді при об'ємній концентрації 60 %, цей процес фактично супроводжує його робочий цикл. Неважко показати [43, 44], що при цій концентрації мольне співвідношення у розчині  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  складає 2,16. Тому бруто-процес конверсії розчину біоетанолу можна представити таким чином:

## Отримання водню



У разі неповного використання водяної пари вираз для цієї реакції може бути узагальнено через ступінь використання водяної пари  $x_{H_2O}$ , %:



Для подальшого визначення к.к.д. установки слід взяти до уваги, що теплота згоряння етанолу в перерахунку на його 60 об. % розчин складає  $Q_{es} = 13,64$  МДж/кг [45], а теплотворність сухого синтез-газу може бути представлена у вигляді, МДж/нм<sup>3</sup>:

$$Q_l^d = \frac{C_{CO} \cdot Q_{lCO}^d + C_{H_2} \cdot Q_{lH_2}^d}{100}, \quad (12)$$

де  $Q_{lCO}^d$ ,  $Q_{lH_2}^d$  - нижчі теплотворність монооксиду вуглецю і водню, МДж/нм<sup>3</sup>, відповідно, а коефіцієнти  $C$  позначають їх процентний вміст згідно з нижніми індексами.

Хімічний к.к.д. конверсії спирту в сухий синтез-газ з урахуванням електричної потужності плазмотрона можна представити в такому вигляді:

$$H_{ch} = W_{sg} / (W_{es} + W_{pl}), \quad (13)$$

де

$W_{sg} = Q_l^d \cdot V_{sg}$  – теплова потужність установки по синтез-газу, Вт ( $V_{sg}$  – витрата сухого синтез-газу, нм<sup>3</sup>/с);

$W_{es} = Q_{es} \cdot M_{es}$  – теплова потужність установки по етанолу, Вт ( $M_{es}$  – масова витрата, кг/с);

$W_{pl}$  – електрична потужність плазмотрона, Вт.

Розрахунки для отримання рівноважного складу продуктів плазмової конверсії розчину етанолу проводилися за допомогою програми «TERRA» [46], яка призначена для розрахунку стану довільних систем з хімічними і фазовими перетвореннями. Вона пов'язана з великою базою даних властивостей індивідуальних речовин, що робить її придатною для дослідження довільних за хімічним складом сполук. У прийнятих допущеннях стан досліджуваної системи визначається лише вмістом в ній хімічних елементів і значенням двох термодинамічних параметрів (наприклад, температури і тиску). Результати розрахунків рівноважних концентрацій 60 об.% розчину етанолу в залежності від температури, виконані за допомогою програми «TERRA», представлені на рис. 4. Надалі вони використовуються для зіставлення з експериментальними даними.

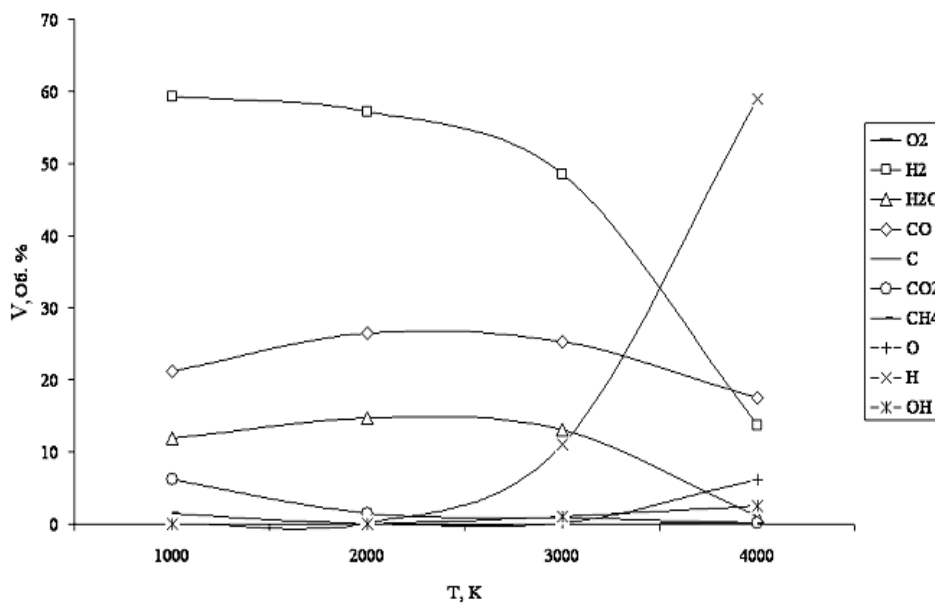


Рис. 4. Залежність рівноважних концентрацій продуктів плазмової конверсії 60 об. % розчину етанолу від температури

Експерименти проводилися в діапазоні електричної потужності плазмотрона від 0,48 до 1,3 кВт. З її збільшенням спостерігалось зростання продуктивності установки по сухому синтез-газу від 0,25 до 0,41  $\text{нм}^3/\text{год}$  з використанням сопла анода з отвором діаметром 2,1 мм і від 0,23 до 0,5  $\text{нм}^3/\text{год}$ , якщо діаметр отвору був 2,4 мм. Збільшувалась також витрата розчину етанолу: від 0,16 до 0,25  $\text{кг}/\text{год}$ . і від 0,14 до 0,3  $\text{кг}/\text{год}$ ., відповідно. Ступінь використання водяної пари, що фігурує у реакції (11), змінювалась в діапазонах від 47,5 до 60,1% і від 47,5 до 56,8%, відповідно.

У складі сухого синтезу-газу концентрації компонент змінювалися в межах, об. %:  $\text{H}_2$  - від 66,8 до 68,2,  $\text{CO}$  - від 27,0 до 32,7,  $\text{CO}_2$  - від 0,45 до 4,7. Об'ємний вміст водяної пари у вологому синтез-газі був у межах від 12,0 до 15,8%.

На рис. 5,а показана залежність продуктивності установки по сухому синтез-газу і витрата розчину етанолу від електричної потужності плазмотрона для анода з отвором діаметром 2,1 мм, а на рис. 5,б – аналогічна залежність теплової потужності установки щодо синтез-газу і етанолу.

## Отримання водню

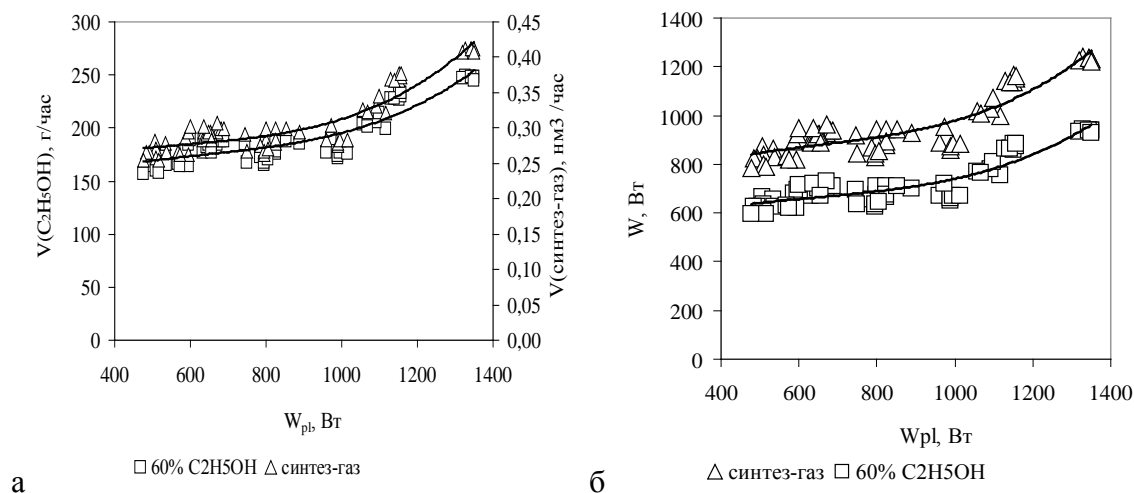


Рис. 5. Залежність показників продуктивності й ефективності установки для плазмової конверсії розчину етанолу від електричної потужності плазмотрона: витрати отриманого сухого синтезу-газу й витрати 60 % розчину спирту (а) і теплової потужності установки відносно етанолу й синтезу-газу (б) для анода з отвором діаметром 2,1 мм

З останнього рисунка видно, що завдяки термохімічній плазмовій газифікації розчину етанолу в синтез-газ додатково переходить 31,4-32,3% енергії (по відношенню до хімічної енергії етанолу).

Зіставляючи отриманий склад синтезу газу з розрахунковими даними на рис. 4, можна прийти до висновку, що він відповідає області температур близько 1300 - 2500 ° К залежно від електричної потужності плазмотрона. При цьому факт часткової наявності водяної пари є таким, що принципово не може бути усунутим, оскільки вона входить до числа рівноважних продуктів реакції у зазначеній області температур. Це дещо знижує ефективність установки, з огляду на необхідність витрат теплової енергії на її продукування.

Можна припустити, що на початку, в каналі плазмотрона відбувається конверсія розчину етанолу при характерній для плазми температурі  $\sim 7 \cdot 10^3$  К; при витіканні струменя через сопло і його охолодженні на першій стадії – при високих температурах, де константи швидкостей елементарних реакцій великі – система відстежує рівноважний склад продуктів конверсії (рухаючись в області високих температур на рис. 4 у бік їх зменшення). Потім, по мірі охолодження, швидкості реакцій стають недостатніми для «відстеження» фактичних значень температур у струмені; фіксований нами склад продуктів конверсії відображає саме цю область температур. Слід спеціально зауважити, що при температурі  $2 - 2,5 \cdot 10^3$  К у складі продуктів реакції зникає також атомарний водень (див. рис. 4), що має вирішальне значення щодо

## **Отримання водню**

швидкості протікання реакцій конверсії етанолу у плазмовій області параметрів [29]. Ця обставина також може бути визначальною з точки зору уповільнення швидкості реакцій при згаданих температурах. Проте кількісні оцінки ролі згаданих процесів виходять за межі цієї публікації.

Отримана сукупність даних дозволяє також визначити питомі витрати електричної енергії на виробництво сухого синтез-газу, які склали 1,8-3,6 кВт·год/нм<sup>3</sup>. Таким чином, при вартості біоетанолу 3 грн./л з урахуванням витрат на електроенергію з розрахунку 0,6 грн./кВт·год. витрати на ПЕР для отримання водню на установці складуть від 2,7 до 4,7 грн./нм<sup>3</sup>. У такому варіанті складова витрат на електроенергію складає від 31,5 до 48,0%. Однак набагато доцільніше використовувати у виробничих цілях споживання електроенергії на основі диференційованих за зонами доби тарифів. Нічний тарифний коефіцієнт у цьому випадку для 3-хзонного тарифу складає 0,35 [16]. Це дозволяє знизити витрати на ПЕР при отриманні водню до 2,1-3,3 грн./нм<sup>3</sup>, а частку в них витрат на електроенергію – до 13,8-24,4%. Таким чином, у результаті виконання цієї частини роботи досліджено процес плазмової конверсії розчину етанолу. Розроблена експериментальна установка на основі застосування серійного малопотужного плазмотрона має продуктивність по сухому синтез-газу до 0,5 нм<sup>3</sup>/год при об'ємному вмісті водню близько 68%. Хімічний к.к.д. плазмової конверсії спирту в установці склав до 75% [43, 44].

### **Плазмо-парова конверсія твердих палив**

Для експериментів було вибрано антрацитовий штиб АШ Донбасу [41, 47], кам'яне вугілля Львівсько-Волинського басейну, торф, деревину та поліетилентерефталат C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (ПЕТ) [44]. Метою проведення досліджень було визначення показників реагування твердих палив з високотемпературною водяною парою, яка отримується в плазмотроні. Розмір частинок АШ складав від 2-2,5 до 10-12 мм, а всіх інших – 10-15 мм.

Установка включає керамічний реактор діаметром близько 4 см та висотою 7 см, в який завантажуються зразки вихідного палива. Металева сітка в верхній частині реактора має отвір для введення плазмового струменя та використовується як відбійник (для повернення частинок в зону реагування), а також для виведення газоподібних продуктів конверсії. Робочою рідиною плазмотрона «Мультиплаз» у цьому випадку є вода.

Протягом процесу досліджень кожен зразок частинок вихідного палива заданої фракції зважується і завантажується в холодний керамічний реактор. Високотемпературний потік перегрітої пари з плазмотрона направляється через отвір у

## Отримання водню

середині металічної сітки на шар вихідного палива. Після досягнення певного часу реагування плазмотрон вимикається, а залишки конверсії твердого палива охолоджуються дистильованою водою, сушаться в муфельній печі та зважуються. За різницею мас зразків до і після конверсії визначається конвертована маса, а з урахуванням часу реагування – швидкість реагування зразка. Враховуючи технічний і елементний аналіз вихідного палива та різницю мас зразків, визначається ступінь конверсії вуглецю.

Показано, що процес газифікації АШ за показником швидкості реагування вуглецю на два порядки перевищив аналогічні показники для парової газифікації вугілля в циркулюючому киплячому шарі (ЦКШ). Особливо високою була ступінь конверсії частинок АШ розміром 2 – 2,5 мм, яка досягнута завдяки їх відносно малому розміру та організації вихрових потоків на периферії плазмового потоку. Визначена на основі порівняння з ЦКШ температура газифікації склала близько 1500 К, що відповідає плавленню шлаку, а вміст водню – 55% [41, 47].

На основі дослідження процесів конверсії твердих вуглецевмісних матеріалів показано, що реакційні здатності деревини (береза), торфу (брикет) і твердого палива, отриманого карбонізацією торфу та ПЕТ (39,7% і 60,3 %, відповідно), є практично однаковими, а кам'яного вугілля – вищою за реакційну здатність АШ та нижчою за реакційну здатність торфу та деревини (рис. 6).

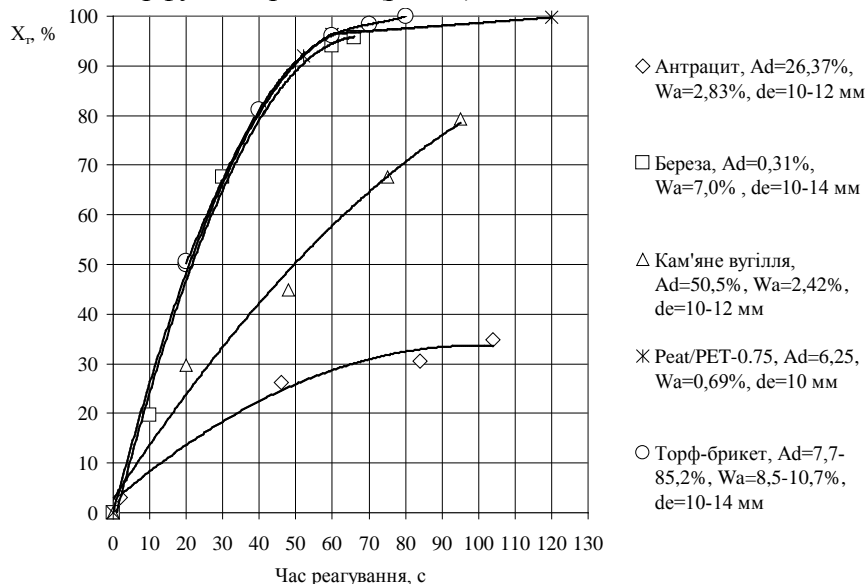


Рис. 6. Залежності ступенів конверсії  $X_T$  сухої беззольної маси антрациту Донецького вугільного басейну, кам'яного вугілля Львівсько-Волинського вугільного родовища, берези, торфу (брикет) і твердого палива, отриманого карбонізацією частинок торфу та ПЕТ від часу реагування ( $A^d$  – зольність сухого твердого палива;  $W^a$  – вологість твердого палива в перерахунку на аналітичну масу;  $d_e$  – еквівалентний діаметр частинок твердого палива)

## *Отримання водню*

Таким чином, у результаті виконання Інститутом газу НАНУ проекту «Методи та перспективи отримання водню на основі застосування плазмових технологій» у рамках цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми водневої енергетики» показано, що в умовах значно зрослої вартості нафтопродуктів використання технологій плазмової конверсії палив є економічно доцільним. Показані роль та місце водневої енергетики серед альтернативних палив та принципово новий вплив цих палив на формування світових цін на паливно-енергетичні ресурси.

Вперше в Україні розроблена паро-плазмова апаратура для конверсії палив та проведена паро-плазмова газифікація твердих палив, частина з яких відноситься до поновлюваної сировини. Вперше досліджена також газифікація ще одного виду поновлюваної сировини – розчину етанолу – в умовах термічної плазми. В цьому випадку особливо рельєфно відображаються переваги плазмових технологій з точки зору інтенсифікації процесів газифікації. Дійсно, реакційний об'єм, який визначається розміром струменя плазмотрона, складав у цьому експерименті всього  $\sim 1 \text{ см}^3$ .

Показано, що складова витрат на електроенергію серед загальних витрат на ПЕР при отриманні водню з розчину етанолу не перевищує 48 %, а при використанні нічного тарифного коефіцієнта – 25 %. В Інституті газу НАНУ проводяться також послідовні дослідження щодо реалізації переваг використання нерівноважної щільної плазми в цих процесах. Проте детальний аналіз цієї проблеми виходить за межі тематичної направленості цієї монографії [48].

\* \* \*

Представлені вище плазмові технології отримання водню, які розвиваються нині в Інституті газу НАН України, є на вістрі сучасних напрямків фундаментальних досліджень у цій області. Разом з тим, отриманий авторами проекту досвід дозволяє активно підтримувати розвиток в Україні більш традиційного за технологічним процесом промислового проекту «Воднева енергетика», який готується до розгортання на основі парокисневої газифікації бурого вугілля. Як сировинна база будуть використані розрізи Олександрійського буровугільного родовища Кіровоградської області. Річний обсяг переробки вугілля – понад 3 млн. т., а виробництва водню – близько 1 млрд.  $\text{м}^3$ . Проект відповідає найвищим екологічним вимогам, оскільки передбачається депонування (захоронення) всього обсягу вуглекислого газу, а внаслідок надлишкової вологості бурого вугілля – буде отримуватися вода з розрахунку понад 100 тис.  $\text{м}^3$ /рік.

## **Отримання водню**

В якості базових газифікаторів передбачається використання обладнання фірми «Сіменс», яке здатне конвертувати значні обсяги палива невисоких категорій якості, включно – лігнітів і навіть тверді побутові відходи. Температура процесу газифікації складатиме до 1800 °С, тиск – 30 бар. Проте більша частина комплектуючого обладнання – майже 75% – буде українського виробництва.

Виробничу частину проекту реалізує німецько-український холдинг HYDROGEN POWER LOGISTICS AG, а Інститут газу НАНУ супроводжує його наукову частину в Україні.

### **Перелік посилань**

1. Програма державної підтримки розвитку нетрадиційних та відновлювальних джерел енергії та малої гідро- і теплоенергетики. К.: Держкоменергозбереження; 1997. 202 с.
2. Жовтянський В.А., Кулик М.М., Стогній Б.С., ред. Стратегія енергозбереження в Україні: Аналітично-довідкові матеріали. Колективна монографія в 2-х томах. – Т.1: Загальні засади енергозбереження. К.: Академперіодика; 2006. 510 с.; Т. 2: Механізми реалізації політики енергозбереження. К.: Академперіодика; 2006. 600 с.
3. Патон Б.Е., Бондаренко Б.И., Жовтянский В.А. Новый источник возобновляемой энергии – твердые бытовые отходы. У кн.: Дупак О.С., Афонін В.В., Базеев Є.Т. та ін., ред. Проблеми розвитку енергетики: погляд громадськості (зб. № 6). К.: НТСЕУ; 2009. с. 249 – 253.
4. Roberts M., Rabovitser J., Knight R. end et al. Illinois Coal Gasification Reforming Using Low-Temperature Plasma: Research Opportunities in Stationary Power Generation and New Energy Carriers. In: AIChE-Chicago 2006 Symposium “Befinery Processing and In-Plant Energy Conservation and Optimization, October 9-10, 2006, Chicago, Illinois.
5. Moustakas K., Fatta D., Malamis S. end et al. Demonstration plasma gasification/vitrification system for effective hazardous waste treatment. O. Hazard Mater 2005; 123(1-3): 120-126.
6. Messerle V., Karpenko E., Lockwood F., end et al. Plasma-Energy Technologies of Solid Fuel Use on Thermal Power Plants. In: Proc. of the Sixth Int. Conf. on Technologies and Combustion for a Clean Environment “Clean Air” (Porto, Portugal) 2001; III: 1465-1468.
7. Xiaojun He, Tengcai Ma, Jeshan Qiu and et al. Mechanism of coal gasification in a steam medium under arc plasma conditions. Plasma Sources Sci. Technol 2004; 13: 446-453.
8. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика. К.: Наукова думка; 2002. 336 с.
9. Шиллинг Г.-Д., Бонн Б., Краус У. Газификация угля. М.: Недра; 1986. 175 с.



10. Рапопорт И.Б. Искусственное жидкое топливо. М.: ГНТИ нефтяной и горно-топливной литературы; 1956. 546 с.
11. Альтшулер В.С. Новые процессы газификации твердого топлива. М.: Недра; 1976. 280 с.
12. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия; 1987. 248 с.
13. Дешалит Г.И. Расчеты процессов газификации топлива. Харьков: Изд-во ХГУ; 1959. 166 с.
14. Доброхотов Н.Н., Копытов В.Ф. Теория и расчет газогенераторного процесса. Теория и практика металлургии 1937; № 1: 25–40.
15. Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю., Топал А.И. Экологически чистые угольные энерготехнологии. К.: Наукова думка; 2004. 186 с.
16. Жовтянский В.А. Энергосбережение. В кн.: Энергетика: история, настоящее и будущее. К.: 2010, Т.4. с. 273 – 312.
17. Про схвалення Енергетичної стратегії України на період до 2030 року. Розпорядження Кабінету Міністрів України від 15.03.2006 р. № 145-р.
18. Геллер Е.И., Мельникова С.И. Другой газ. Россия в глобальной политике 2010; №2: 76-81.
19. Лукьянчиков В.С., Стеженский А.И. Получение водородсодержащего газа для топливных элементов (Реферативный обзор). К.: Наукова думка; 1970. 40 с.
20. Лукьянчиков В.С., Стеженский А.И. Паровая конверсия метанола. К.: Наукова думка; 1972. 40 с.
21. Лукьянчиков В.С. Исследование генерации водородсодержащего газа из метанола для топливных элементов: Дис. канд. тех. наук. К., 1973. 158 с.
22. Жовтянский В.А. Электрическая дуга – основа теплотехнических применений плазмы. Часть 1. Общие свойства электродуговой плазмы и особенности процессов теплопереноса. Пром. теплотехника 2007; 29 (№ 4): 13 – 22.
23. Chernets O.V., Korzhyk V.M., Marynsky G.S., et al. Electric arc steam plasma conversion of medicine waste and carbon containing materials. In: XVII Int. Conf. on Gas Discharges and Their Applications (7th – 12th September 2008, Cardiff, Wales). Cardiff: Cardiff University; 2008. p. 465 – 468.
24. Жовтянский В.А., Петров С.В., Коржик В.Н. и др. Установка для конверсии углеродсодержащих материалов. В кн.: Тез. докл. междунар. научно-практ. конф. «Энергоэффективность» (Киев, 6 – 8 октября 2008 г.). К.: Ин – т газа НАНУ; 2008. с. 114 – 116.

25. Жовтянський В.А., Петров С.В., Стефанік Ю.В. та ін. Конверсія палив у проблемі послаблення енергетичної залежності України. В кн.: IV Міжнар. науково-практ. конф. «Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні (4 – 5 квітня 2007 р., м. Львів, Україна). Львів: ЛВЦНТЕІ; 2007. с. 79 – 84.
26. В.А. Жовтянский, Ю.И. Лелюх. Физические проблемы исследований электрической дуги как основы энерготехнологических применений плазмы. В кн.: Тез. докл. междунар. научно-практич. конф. «Энергоэффективность-2007» (Киев, 15 – 17 октября 2007 г.). К.: Ин – т газа НАНУ; 2007. с. 88 - 90.
27. Жовтянский В.А., Колесник В.В., Орлик В.Н. и др. Энергоэкологическая оптимизация процессов газификации углеродсодержащих материалов. В кн.: XIX междунар. конф. «Проблемы экологии и эксплуатации объектов энергетики» (Ялта, Украина, 8-12 июня 2009 г.). К.: ИПЦ АЛКОН; 2009. с. 208 – 211.
28. Aubry O., Met C., Khacef A. and et al. On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming. Chem. Eng. J. 2005; 106(3): 241-247.
29. Левко Д.С. Плазменная кинетика в электрическом разряде в смеси воздуха с парами этанола и воды: Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.04. К., 2009. 141 с.
30. Song H., Zhang L., Ozkan U.S. Hydrogen production from bio-ethanol steam reforming over co based catalysts. In: 2009 Annual Merit Review and Peer Evaluation Report (Arlington, USA, May 2009).
31. Llorca J. Hydrogen production from bioethanol over structured reactors. In: 7th Green Chemistry Conference (Barcelona, Spain, November 2007), <http://www.iuct.net/chem/7/index.html>.
32. Базиле А., Галуччи Ф., Юлианелли А. Исследования Института мембранных технологий (Национальный научный центр Италии ИТМ-CNR) по получению водорода в мембранных технологиях. Мембраны (ВИНИТИ: Серия. Критические технологии) 2007; №2 (34): 3 – 21.
33. Lynch, D.C. Startech Hydrogen Production. In: 2005 DOE Hydrogen, Full Celle & Infrastructure Technologies, Program Review Presentation, Project ID#:PDP27, May 25, 2005.
34. Жовтянський В.А., Кириченко В.І. Інтеграція плазмової газифікації й мембранних систем розділення газів у виробництві водню. В кн.: Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми водневої енергетики» (Київ, 18-19 грудня 2007 р.). К.: Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України; 2007. с. 42.

## **Отримання водню**

35. Методи та перспективи отримання водню на основі застосування плазмових технологій (2-й етап – Створити лабораторну установку для діагностики процесів отримання водню плазмовими методами). Звіт про НДР (Інститут газу НАН України). ГР №0106U010948. Інв. №0209U008403. Київ, 2007. 82 с.
36. Sammells A.F., Mundschau M.V., Roark S.E. and et al. Hydrogen and Oxygen Transport Membranes for Spontaneous Conversion of Coal to Hydrogen. In: 29<sup>th</sup> International Conference on Coal Utilization and Fuel Systems (Clearwater, FL, April 2004).
37. Doong, Sh. J., Lau, F., Ong, E. A Novel Membrane reactor for Hydrogen Production from Coal. In: 2005 DOE Hydrogen Program Review, May 23-25, 2005; Gas Technology Institute, Project ID PDP24.
38. Даутов Г.Ю., Дзюба В.Л., Карп И.Н. Плазмотроны со стабилизированными электрическими дугами. – К.: Наук. думка; 1984. – 168 с.
39. Методи та перспективи отримання водню на основі застосування плазмових технологій (1-й етап – Розробити плазмову апаратуру моделювання процесів отримання водню на основі використання водяної пари). Звіт про НДР (Інститут газу НАН України). ГР №0106U010948. Інв. №0209U008402. Київ, 2006. 51 с.
40. Розробка технологій та обладнання для екологічно чистої переробки небезпечних відходів із використанням плазмових та інших високоефективних джерел енергії: Звіт про НДР (Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України). № ДР 0107U0002636; Інв. №0208U000862. К., 2007. 866 с.
41. Методи та перспективи отримання водню на основі застосування плазмових технологій (3-й етап - Створення лабораторної установки для дослідження процесів газифікації вуглецевмісних матеріалів та отримання водню на основі використання плазмотрона на водяній парі). Звіт про НДР (Інститут газу НАН України). ГР №0106U010948. Інв. №0209U008404. Київ, 2008. 41 с.
42. Patel S., Pant K.K. Production of Hydrogen with Low Carbon Monoxide Formation via Catalytic Steam Reforming of Methanol. Journal of fuel Cell Science and Technology 2006: 3: 369 – 374.
43. Жовтянский В.А., Дудник А.Н., Невзгляд И.О. Плазменная конверсия раствора биоэтанола. Энерготехнологии и ресурсосбережение 2010; №5: прийнято до друку.
44. Методи та перспективи отримання водню на основі застосування плазмових технологій (4-й етап – Провести співставні дослідження процесів газифікації та отримання водню з окремих сортів вугілля, торфу та біомаси). Звіт про НДР (Інститут газу НАН України). ГР №0106U010948. Інв. №0210U000826. Київ, 2009. 47 с.

## ***Отримання водню***

45. Мищенко К.П., Равдель А.А., ред.. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия; 1974. 200 с.
46. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах: Программа для ЭВМ. МГТУ им. Н.Э. Баумана; РосАПО, Гос. рег. № 920054. 1992.
47. Жовтянський В.А., Дудник А.Н.. Плазменно-паровая конверсия высокозольного антрацита Донецкого угольного месторождения Украины. В кн.: Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna “Efektywność Energetyczna 2009” (Kraków, 21 – 23 września 2009): Prace Instytutu Nafty i Gazu 2009; Nr 162: 69 – 74.
48. Жовтянський В.А. Плазмохімічні ефекти і деякі фундаментальні проблеми фізики газового розряду. Укр. фіз. журн. 2008; 53 (5): 488 – 494.

## **1.8. ПРОДУКУВАННЯ ВОДНЮ МІКРОВОДОРОСТЯМИ ПІД ДІЄЮ СОНЯЧНОГО СВІТЛА**

Найважливішим процесом, що забезпечує життя на Землі, є фотосинтез - процес перетворення енергії сонячного світла в енергію хімічних зв'язків органічних речовин за участю пігментів, що поглинають світло. Це єдиний біологічний процес, який йде із збільшенням вільної енергії і прямо або побічно забезпечує доступною хімічною енергією усі живі організми (окрім хемосинтетиків).

Щорічно в результаті фотосинтезу утворюється близько 150 мільярдів тонн органічної речовини, засвоюється близько 300 млрд. т. вуглекислого газу і виділяється приблизно 200 млрд. т. вільного кисню. Нарешті, усе існуюче завдяки цьому, активно використовується в побуті і в промисловості: створюється ряд корисних матеріалів (деревина, каучук, смоли, фібра), лікарські речовини, барвники, харчові продукти і багато що інше. Енергетичні потреби людства також задовольняються за рахунок фотосинтезу, оскільки поклади вугілля, нафти і природного газу утворилися з продуктів розкладу залишків рослин.

Актуальним напрямом сучасної енергетики є пошук альтернативних типів біопалива – таких, які дозволять знизити утворення парникових газів та інших забруднюючих докільля викидів. Практично "чистим" поновлюваним джерелом можуть стати біологічні генератори водню, здатні до фотосинтетичної конверсії сонячного світла в  $H_2$ . Нині все більше зміцнюється думка, що використання водню, що продукується водоростями, у тому числі синьозеленими, в перспективі може доповнити або замінити традиційні технології виробництва  $H_2$  [1]. Враховуючи такі переваги водоростевого водню, як природне походження, ефективність і поновлюваність, вважається, що його виробництво може стати комерційно привабливим.

Світлозалежне утворення водню двома групами мікрородоростей, - синьо-зеленими і одноклітинними зеленими, досить добре вивчено і привертає до себе

## Отримання водню

зростаючу увагу у зв'язку з фактичною невичерпністю як сонячної енергії, так і субстрату - води, і нетоксичністю (і навіть корисністю) побічного продукту - кисню [2-5].

### Організми, що продукують водень

Велика кількість мікроскопічних організмів, різної таксономічної фізіологічної природи, можуть продукувати водень. До них належать еукаріотичні зелені мікроводорості, а також три типу мікроорганізмів: цианобактерії, фотосинтезуючі пурпурні сірчані і несірчані бактерії і анаеробні бактерії. В табл.1 наведені дані про максимальні швидкості виділення водню різними організмами.

**Таблиця 1. Порівняння швидкостей утворення водню мікроорганізмами і мікроводоростями**

Біохімічний процес утворення водню	Переваги	Біологічний вид	Швидкість, ммоль Н <sub>2</sub> • л <sup>-1</sup> • год <sup>-1</sup>	Посилання
Прямий біофотоліз	Н <sub>2</sub> утворюється з води за рахунок світла. Ефективність перетворення енергії світла в 10 разів вище, ніж у дерев і злаків.	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	0,07	[ 8,9 ]
Непрямий біофотоліз	Може продукувати Н <sub>2</sub> з води. Має здатність фіксувати атмосферний N <sub>2</sub> .	<i>Anabaena variabilis</i>	0,36	[10,11]
Фотоферментація	Поглинає світло широкого спектрального діапазону. Може використовувати різноманітні відходи харчових виробництв.	<i>Rhodobacter sphaeroides</i>	0,16	[12]
Темнове бродіння	Анаеробний процес. Може продукувати водень цілодобово в темряві, використовуючи широкій набір субстратів	<i>Enterobacter cloacae</i> DM 11	75,60	[13]
		<i>Clostridium sp.</i> strain No. 2	64,50	[14]
Двостадійне бродіння (темрява + світло)	Забезпечує вихід 12 моль Н <sub>2</sub> на моль глюкози	<i>Enterobacter cloacae</i> DM 11 + <i>Rhodobacter sphaeroides</i> OU 001	51,20	[6, 15]
		Змішана мікробна флора + <i>Rhodobacter sphaeroides</i> OU 001	47,92	[6,16]

Процеси біологічного продукування водню можуть бути класифіковані на дві різні групи: такі, що залежать від світла і такі, що протікають у темряві. Світло залежні процеси включають прямий і непрямий біофотоліз і фотоферментацію; в процесах, які не залежать від світла, продукування водню забезпечується за рахунок бродіння [7]. Перевагою біофотолізу, якій здійснюється мікроводоростями, є те, що водень вивільняється при розкладі води з утворенням кисню, і процес не залежить від наявності органічних субстратів. На відміну від цього, фотосинтетичні мікроорганізми (пурпурні бактерії) потребують для своєї життєдіяльності присутності відновлених

## Отримання водню

субстратів. Анаеробні бактерії використовують органічні субстрати в якості джерела електронів для відновлення окислених субстратів [8-16] (табл.1). Процес виділення молекулярного водню при освітленні каталізується трьома типами ферментів: нітрогеназою, оберненою і необерненою гідрогеназою.

Нитчасті гетероцистні ціанобактерії мають унікальну спроможність здійснювати основні процеси біосфери: окиснений фотосинтез і фіксацію молекулярного азоту, при цьому вони можуть утворювати молекулярний водень при участі гідрогенази і/або нітрогенази [17]. Фотовиділення  $H_2$  констатовано також у й *Microcoleus*, *Lyngbia Anabaena*, *Calothrix*, *Mastigocladus* [18].

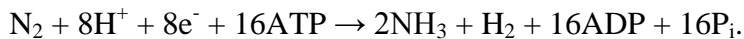
Показано, що синтез нітрогенази у фототрофних культур *Anabaena variabilis* визначається внутрішньоклітинним відношенням C/N. Іони амонію пригнічують не тільки синтез нітрогенази у ціанобактерій, але й інгібують активність ферменту при фізіологічних значеннях рН на світлі й в темряві. Синтез нітрогенази й гідрогенази, яка поглинає водень, у *Anabaena variabilis*, наявність зворотної гідрогенази не є обов'язковим для гетероцистних ціанобактерій [19].

Ряд ціанобактерій продукують водень як побічний продукт фіксації  $N_2$ . Одержані 3 гідрогеназних мутанти *Anabaena* PCC-7120, із яких мутант hup L продукував водень зі швидкістю в 4-7 разів більше, ніж дикий штам. Його ефективність перетворення світлової енергії в  $H_2$  дорівнювала 1,0-1,6% й не перевищувала 50 Вт/м<sup>2</sup>, але період найбільшої активності тривав лише 10 год. Акумуляція загального азоту в клітинах знижувала активність нітрогенази й продукцію водню, показуючи на необхідність подальших покращень. Активний сайт нітрогенази містить  $MoFe_7S_9$  з координацією на гомоцитрат, що синтезується *Nifv*. У *Klebsiella pneumoniae* нітрогеназа *Nifv*-мутанту каталізує переважно відновлення протонів, ніж  $N_2$  в порівнянні з диким штамом [20].

В дослідженнях з штамом одноклітинної ціанобактерії *Synechococcus* показано, що продуктивність виділення водню залежить від нітрогенази. В аргоновій атмосфері на світлі в посудині акумулювались  $H_2$  і  $O_2$  в співвідношенні 2:1. При 24-х годинній інкубації в посудинах акумулювалось 7,4 і 3,7 мл  $H_2$  і  $O_2$ . На культурі *Chlamydomonas reinhardtii* було встановлено, що фотопродукція водню також послаблюється при руйнуванні гена ізоамілази [21].

У азотфіксуючих гетероцистних ціанобактерій в процесі фотосинтетичного виділення водню приймає участь нітрогеназа – ключовий фермент фіксації молекулярного азоту. За участю нітрогенази водень продукується в умовах, які забезпечують автотрофний ріст і азотфіксацію, в реакції, продуктами якої є аміак і молекулярний водень:

## Отримання водню

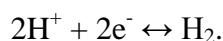


Реакції фіксації азоту – енергозатратні процеси. Всі альтернативні нітрогенази ціанобактерій направляють на відновлення протонів до молекулярного водню більшу частину електронів, ніж гідрогенази. Водень, який утворюється в нітрогеназній реакції, використовується в метаболічних процесах, тому сумарне виділення  $\text{H}_2$  азотфіксуючими ціанобактеріями мізерне. Крім традиційної нітрогенази, у ціанобактерій виявлено та охарактеризовано декілька альтернативних типів нітрогеназ, які відрізняються від традиційної якісним складом [22-24].

Різні азотфіксуючі ціанобактерії (*Anabaena*, *Calothrix*, *Nostoc*, *Scytonema* і *Synechococcus*) були використані для продукування біомолекулярного водню. Морфологічно ці бактерії поділені на 3 основні групи: гетероцистні, нитчасті, негетероцистні нитчасті й одноклітинні. Було встановлено, що механізм продукування водню в кожній групі дещо відмінний. Визначення молекулярної філогенії фіксуючих  $\text{N}_2$  морських ціанобактерій при одночасному дослідженні продуктивності  $\text{H}_2$  кожного штаму було показано, що продуктивність  $\text{H}_2$  водоростями може фіксуватись генетично [25].

Фермент нітрогеназа складається з 2-х компонентів: динітрогенази і другого ферменту – динітрогеназа-редуктази редуктази динітрогенази. Динітрогеназа – це металовмісний білок, який включає Mo і Fe. Це гетеротетрамер, що складається з 2-х субодиниць – альфа та бета. Має масу 460 кДа, кодується генами *nifD* і *nifK*. Редуктаза динітрогенази – залізовмісний білок, який теж складається з двох субодиниць загальною масою 130 кДа і кодується геном *nifH*. Роль першої частини ферменту зводиться до розчеплення молекули азоту на два атоми нітрогену. Редуктаза динітрогенази виконує роль специфічного переносника електронів з донору ферредоксину чи флаводоксину на динітрогеназу [26]. Як показали досліди, великий вплив на активність нітрогенази здійснює поглинальна гідрогеназа.

Поряд з нітрогеназою у ціанобактерій функціонує гідрогеназна система, здатна уловлювати водень, який у них утворюється [27]. Гідрогенази – це одна з груп Fe-S вмісних ферментів, які каталізують реакції поглинання і виділення молекулярного водню:



Захоплені молекули  $\text{H}_2$  зв'язуються в ході оксидовневої реакції, в результаті чого в присутності  $\text{O}_2$  знижується або припиняється зовсім виділення водоростями  $\text{H}_2$  [28]. Ціанобактерії, які мають так звану обернену гідрогеназу, каталізуючу як утворення, так і поглинання водню, за оптимальних умов виділяють до 4 мкмоль водню



## Отримання водню

на мг хлорофілу за год. Гідрогенази досить чутливі до кисню, тому їх активність можна виявити лише в анаеробних умовах.

У багатьох ціанобактерій виявлено 2 типи гідрогеназ: поглинаючий (*hup*) і двоякоспрямований (*hox*). Вивчення розподілу генів гідрогеназ і їх активності у 15 N<sub>2</sub>-фіксуєуючих ціанобактерій показало, що всі вони мають *hup*. Із них 12 мають також і *hox*, а у трьох цього немає. Хоча *Nostoc* PCC-7422 має генний кластер *hox*, активність *hox* в клітинних екстрактах дуже низька [29]. У гетероцистної водорості *Anabaena variabilis* IAM M58 гідрогеназа кодується геном *hup* SL [30].

Для того, щоб на світлі відбувалось виділення водню цими організмами, створювались умови для видалення з середовища атмосферного O<sub>2</sub> та запобігання появі в ньому O<sub>2</sub> фотосинтетичного походження.

Ціанобактерії мають оборотну гідрогеназу, яка здатна як продукувати, так і виділяти водень. Цей фермент надзвичайно чутливий до наявності в середовищі кисню, тому активація виділення H<sub>2</sub> вимагає забезпечення певних умов культивування водоростей. Гідрогенази можна виявити лише за анаеробних умов. Так, продукування H<sub>2</sub> ціанобактерією *Spirulina platensis* зростало до 244 і 287% при інкубації клітин під N<sub>2</sub> і Ar відповідно порівняно з варіантами, де був присутній O<sub>2</sub>, що підтверджує його інгібуючий вплив на виділення H<sub>2</sub>. Найнижча інтенсивність цього процесу констатована в області 650 нм, тобто при максимальному поглинанні другої фотосистеми. На інгібуючий вплив кисню вказують також дані щодо посилення виділення H<sub>2</sub> до 244 і 287% під N<sub>2</sub> і Ar відповідно порівняно з варіантом, де був присутній O<sub>2</sub> [31]. Аналогічні результати стосовно підвищення продукування водню цим же видом були отримані при культивуванні водоростей в анаеробних умовах в темряві [32].

Швидкість виділення H<sub>2</sub> культурою *Anabaena cylindrica* збільшувалась в 4-5 разів при вирощуванні її за умов відсутності атмосферного азоту порівняно з водоростями, які були вирощені на повітрі. В культурі, яка голодувала по азоту, зростає кількість гетероцист і активність нітрогенази, яка каталізує виділення H<sub>2</sub>. Значне збільшення продукування H<sub>2</sub> у таких культур обумовлене також зменшенням активності гідрогенази, яка каталізує поглинання H<sub>2</sub>. Ефективність перетворення світлової енергії в хімічну енергію водню у культур, які голодують по азоту, складає 0,3% [33].

Зростання швидкості продукування водню дефіцитним на гідрогеназу мутантним штамом *Nostoc punctiforme* NHM5 було досягнуте за відсутності вуглекислого газу і при довготривалому освітленні [34].

### Мікроскопічні зелені водорості як перспективні продуценти водню

Незважаючи на те, що здатність еукариотичних зелених водоростей генерувати молекулярний водень була описана Хансом Гаффроном ще в 1942 р. [35], ефективні способи його продукування ще не знайдені. Показано, що *Scenedesmus obliquus*, *Chlamydomonas moewusii*, *Chlamydomonas reinhardtii* та ін. представники Chlorophyta здатні виділити водень за певних умов (табл.1). Одноклітинна зелена водорість *C. reinhardtii* стала головним об'єктом досліджень після того, як на початку 21 сторіччя А Меліс, Т.Хаппе та ін. розробили спосіб індукції гідрогеназної активності у цього об'єкту без пригнічення його життєдіяльності [36].

У ході фототрофного культивування, світлова енергія, яка поглинається хлорофіл-вмістною світло збиральною антенною *C. reinhardtii*, а потім переноситься до реакційного центру фото системи II і викликає розділення зарядів і електронний транспорт в ланцюгу переносників електронів фото синтезуючої мембрани. В наслідок цих фотоіндукованих процесів на рівні ФСII відбувається фотоліз води і утворюється кисень.. Електрони від води переносяться від ФСII через пластохіноновий пул, цитохром b6/f комплекс, мідь-вмістний білок пластоціанін, ФСI, а також залізо-вмістний білок ферредоксин до кінцевого акцептору. Відновлення ферредоксину передуює ферментативному перетворенню  $\text{NADP}^+$  до  $\text{NADPH}$  за участю ферредоксин- $\text{NADP}^+$ -редуктази. Енергія відновленого  $\text{NADPH}$  використовується в темновій фазі фотосинтезу для забезпечення реакції фіксації  $\text{CO}_2$  [37]. За анаеробних умов в клітинах *C. reinhardtii* синтезується Fe-гідрогеназа, яка каталізує відновлення протонів до молекулярного водню, приймаючи електрони від ФСI на рівні ферредоксину. Фото продукування  $\text{H}_2$  може бути забезпеченим двома різними шляхами електронного транспорту. Перший залежить від ФСII і включає фотоліз води в якості джерела електронів для ФСI, ферредоксин і Fe-гідрогеназу. Другий не залежить від ФСII і використовує катаболізм ендогенних органічних сполук у якості джерела енергії, необхідної для відновлення протонів до  $\text{H}_2$  [38,39]. Цей катаболізм постачає електрони в фотосинтетичний ланцюг на рівні пластохінону, ймовірно, через шляхи фотодихання [39,40].  $\text{NAD(P)}^+$ -пластохінон оксидоредуктазна, швидше за все, бере участь у переносі електронів зі стромальних донорів до пластохінонового пулу. Для обох шляхів, залежного і незалежного від ФСII, вивільнення  $\text{H}_2$  сприяє частковому окисленню фотосинтетичного транспортного ланцюга в анаеробних умовах і, отже, збереженню базального рівня хлоропластного та мітохондріального електронного транспорту, що забезпечує генерацію АТФ, необхідну для виживання [41]. Стале фотопродукування водню зеленими водоростями досягається при позбавленні

## Отримання водню

середовища культивування клітин сполук сірки [43; 44]. Видалення сірки з культурального розчину спричиняє часткове та оборотне інгібування окислення води фотосистемою II [ФСII] водоростей [21]. При цьому швидкість клітинного дихання мало змінюється, що призводить до переходу культури від аеробних умов існування до анаеробного стану [36; 44]. При анаеробіозі в клітинах водоростей індукується експресія двох [FeFe]-гідрогеназ [45,43]. Ці ферменти перенаправляють потік електронів у фотосинтетичному електранспортному ланцюгу хлоропластів від фіксації вуглецю в напрямку відновлення протонів до молекулярного водню. Як наслідок, водорості, які позбавлені сірки, виробляють  $H_2$  протягом декількох днів [36; 44]. Після видалення сірки з середовища культивування культура водоростей послідовно змінює свій фізіологічний стан. Вирізняють 5 етапів трансформації фізіологічного стану клітин за умов сірчаного дефіциту: після початкового аеробного стану (1) водорості переходить до споживання  $O_2$  (2), потім в анаеробний стан (3), якій змінюється станом продукування  $H_2$  (4), і термінальною фазою (5)[46]. З метою збільшення виходу  $H_2$  в суспензії *C. reinhardtii* було розроблено кілька підходів, серед яких оптимізація світло- і рН- режимів, додавання невеликих кількостей сульфату в культуральне середовище протягом 4-го етапу культивування за відсутності сірки [46], оптимізація складу культурального середовища, синхронізація поділу клітин, збільшення тривалості продукування  $H_2$ , і використання утвореного водоростями  $H_2$  виробництва безпосередньо для виробництва електрики в паливних елементах. Круз та ін. [47] повідомили про значне збільшення швидкості і тривалість фотопродукування  $H_2$  в мутантах *C. reinhardtii*, здатних до надмірної акумуляції крохмалю, в тилакоїдах яких заблокований фотосинтетичний перехід від стану 1 до стану 2. З іншого боку нещодавно в роботі Ж. Пелтьє зі співав. [48] було показано, що мутанти, які не синтезували крохмалю (дефектні за *stab*) продукували таку ж кількість водню, як і дикі штами. Однак в разі пригнічення ФСII за допомогою ДХММ продукування водню блокувалося саме в мутантних клітинах. Автори дійшли висновку, що розщеплення крохмалю вбудовано в непрямий шлях продукування водню, але не вносить помітного внеску у прямий шлях продукування  $H_2$ , що превалює у відсутності ДХММ. Перспективним штамом, здатним до продукування водню за рахунок енергії світла, вважають нещодавні знайдений мутант, у якому відсутня активність сульфат пермеази, тобто порушений транспорт сульфату з середовища культивування у клітини [49]. Цей мутант може бути використаним без необхідності видаляти сульфат з середовища.

Слід зазначити, що всі результати, про які повідомлялося вище, були зроблені з водоростями, які зростали в присутності ацетату. Це може збільшити вартість продукування  $H_2$  при промисловому виробництві. Фотоавтотрофне виробництва  $H_2$ , де

## Отримання водню

замість ацетату використовують  $\text{CO}_2$ , представляє значний інтерес, але кілька спроб генерувати  $\text{H}_2$  за цих умов не були вдалими, оскільки для утворення анаеробіозу в середовищі потрібно було додатково вносити інгібітор виділення  $\text{O}_2$  -ДХММ [50] і вихід  $\text{H}_2$  був занадто низьким [40]. Ціганков та ін. показали, що фото автотрофна культура може виробляти  $\text{H}_2$  постійно без ацетату за умов дефіциту сірки і продувки  $\text{CO}_2$  [45,49]. Однак швидкість продукування  $\text{H}_2$  і загальний вихід водню, однак теж, були низькими в порівнянні з результатами, отриманими за присутності ацетату. Дослідження, в яких був вивчений вихід  $\text{H}_2$  в культурах *C. reinhardtii*, які вирощували при дефіциті сірки за фото автотрофних, фотоміксотрофних і фотогетеротрофних умов, показали, що хоча ацетат збільшує фотопродукування водню, його присутність не має вирішального значення для виділення  $\text{H}_2$  [45].

В хлоропластах *C. reinhardtii* містяться два типа гідрогеназ (*HydA1* і *HydA2*) (51), які належать до класу [Fe]- $\text{H}_2$ аз. Вони мономерні за структурою і мають високо консервативні амінокислотні області, які містять 4 координуючих активний центр цистеїну (водневий кластер). Незважаючи на відносно просту структуру ці гідрогенази мають високу питому ферментативну активність (~1000 од/мг білку), яка в 100 разів вище, ніж у інших гідрогеназ. Хоча активність *HydA1* і *HydA2* висока, вони легко інгібуються киснем (14), і аж до 2000 року їх здатність до продукування водню залишалася недооціненою, поки Меліс зі співав. [36] не довели, що пригнічення фотовиділення кисню ФСII сприяє зростанню фотовиділення водню клітинами *C. reinhardtii*. Інактивація ФСII досягалася через пошкодження білку D1 реакційного центру і неможливості його відновлення за умов сірчаного голодування. Як наслідок, фотосинтетичний розклад води припинявся і виділення  $\text{O}_2$  інгібувалося. Це у свою чергу призводило зняття „кисневого” інгібування гідрогеназ. Отримання водню в реакційних середовищах з дефіцитом сірки було важливим кроком до визначення умов індукування гідрогеназної активності зелених мікро водоростей. Однак, продукування водню і цих системах обмежено 50% максимально можливого через те, що активність гідрогеназ інгібується протягом аеробної фази. Ідеальна система продукування водню повинна базуватися на безперервному процесі, коли ФС II гідрогенази функціонують одночасно, забезпечуючи утворення  $\text{H}_2$  із води.

Біологічне продукування молекулярного водню за рахунок фотосинтезу має ряд переваг у порівнянні з іншими способами отримання  $\text{H}_2$  і все більше привертає увагу дослідників як можлива альтернатива сучасним невідновлюваним технологіям отримання енергії. Перевагою біологічного отримання водню є низькі енергетичні витрати, особливо при виробництві з водоростей і бактерій, що використовують сонячне світло як джерело енергії. Наявні дані дозволяють вважати, що фотосинтезуючі

## Отримання водню

водорості і бактерії потенційно можуть перетворювати сонячну енергію в енергію водню з 30-40% ефективністю. Однак, в даний час максимальна описана в літературі ефективність конверсії сонячної енергії в водень водоростями становить не більш 24%. Це набагато більше, ніж ефективність конверсії сонячної енергії при отриманні інших видів біологічних палив, таких як біоетанол і біодизель, яка в даний час складає менш 4%. У зв'язку з цим Національний науковий рада США рекомендував переглянути національну дослідницьку програму з біологічних палив так, щоб більше часу і ресурсів спрямовувалося на фундаментальні дослідження в галузі, пов'язані з фотосинтетичним виділенням водню водоростями і бактеріями [52].

Метою нашої роботи було розробка технології продукування водню за рахунок фотосинтезу мікроводоростей. Для досягнення цей мети було здійснено вивчення здатності мікроводоростей, що зберігаються у колекції живих культур Інституту ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України, до фотосинтетичного продукування водню, вибір штамів для подальших досліджень, створений фотобіореактор для їх інтенсивного культивування, розроблені засоби впливу на метаболізм мікроводоростей в напрямку підвищення їх здатності продукувати водень та визначено умови, які викликають індукцію гідрогеназної активності в культурах мікроводоростей.

**Об'єктами дослідження** були альгологічно чисті культури одноклітинних зелених (*Chlorella vulgaris* Beijer; *Ankistrodesmus braunii* (Näg.) Brunth; *Chlamydomonas reinhardtii* Dang. C 1371) і синьозелених (*Oscillatoria formosa* Bory; *Microcystis aeruginosa* (Kütz.) emend Elenk; *Nostoc muscorum* Ag.; *N. punctiforme* (Kütz.) Hariot.; *N. commune* Vauch sensu Elenk.; *N. linckia* (Roth.) Born. et Flah.; *Anabaena flos-aquae* (Lyngb.) Breb.; *A. cylindrica* Lemm.; *Spirulina platensis* (Nordts.) Geitl.; *Synechocystis minuscula* Voronich штам 701; *S. minuscula*) мікроводоростей з колекції Інституту ботаніки НАН України IBASU-B [53].

Водорості вирощували на стерильному культуральному середовищі, при постійному пересіві в колбах Ерленмейера ємкістю 250 мл. Колби освітлювали люмінесцентними лампами денного світла ДС– 40 (2000-3000 лк) протягом 12 год при температурі 25–27<sup>0</sup> С (інтенсивність освітлення на поверхні культур складала 2,2-2,3 клк; щільність потоку квантів фотосинтетично активної радіації – 70-75 мкмоль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>), і перемішували двічі на добу.

Водорості для аналізу відбирали в логарифмічній і стаціонарній фазах росту культур. Газ збирали в ємності, які заповнювались середовищем культивування шляхом витіснення рідини (рис.1).

## Отримання водню

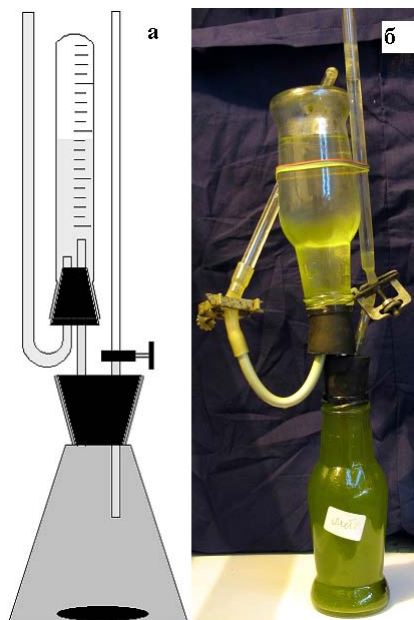


Рис. 1. Збір водню шляхом витіснення рідини при культивуванні *C. reinhardtii* за анаеробних умов. а) – схема установки; б) фотографія установки після 48 год культивування

Як джерело фонового освітлення використовували люмінесцентні лампи ЛБ-40 (Полтава, Україна) з інтенсивністю світлового потоку в області ФАР 45, 60 і 310  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Щільність потоку фотонів на рівні суспензії визначали за допомогою сферичного мікроквантового сенсора US-SQS та вимірювального пристрою LI-COR (LI-250), США. Визначення вмісту пігментів

Концентрацію хлорофілу визначали у спиртових екстрактах клітин на спектрофотометрі СФ-46 по Винтерману и Демонтсу [54].

Ефективність фотосинтетичної трансформації енергії в клітинах мікроводоростей визначали методом модульованої флуоресценції хлорофілу за допомогою ХЕ-РАМ флуорометра (“Walz”, Німеччина). Параметри флуоресценції хлорофілу визначали при дії актинічного світла 500 та 1500  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Кінетику утворення водню в суспензії водоростей визначали, вимірюючи його концентрацію полярографічним методом за допомогою закритого платиного електроду типу Кларка, який широко застосовується для визначення вмісту водню в суспензіях мікроводоростей [55] Полярографічний метод аналізу заснований на використанні дифузійного режиму електродного процесу, який досягається таким вибором потенціалу електроду, що власне електрохімічне перетворення речовини перестає бути лімітуючим.

В окремих дослідках водень, виділений при освітленні мікроводоростей, збирали над водою в окремих ємностях. Склад газової фази у них і вміст водню визначали

## **Отримання водню**

методом газової хроматографії у відділі каталітичних синтезів на основі одновуглецевих молекул в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України.

### **Нарощування біомаси і конструкція фотобіореактору**

Біомаса в біотехнологічних виробництвах відбувається в спеціальних ємностях, так званих ферментерах або біореакторах, конструкція яких забезпечує дотримання оптимального температурного режиму, ввід і відвід газових і рідких потоків, контроль за температурним режимом, рівнем рН та складом живильного середовища усередині реактора. Одним з основних завдань роботи було створення реактору для нарощування біомаси.

При інтенсивному культивуванні у контрольованих умовах вихід цільової біомаси зростає у декілька разів порівняно з вирощуванням в ємностях без перемішування і аерації. Фотобіореактори працюють або 1) в режимі накопичення (один виробничий цикл), або 2) в режимі накопичення з підживленням, або 3) в режимі неперервного культивування. Найчастіше неперервне культивування мікроводоростей проводять в турбідостаті – фотобіореакторі, де підтримується задана густина суспензії мікроводоростей за рахунок періодичного видалення частини культури і додавання живильного розчину [56]

Конструктивно біореактори є досить складними інженерними системами. Забезпечення оптимальних умов для росту мікроводоростей вимагає постійного контролю і підтримання на певному рівні цілого ряду параметрів і умов: асептики, температурного режиму, рН, окисно-відновного потенціалу середовища, концентрації розчиненого кисню, забезпеченості вуглекислотою та основними поживними речовинами, швидкості руху рідини, інтенсивності перемішування.

Основною вимогою до конструкції фотобіореактору є ефективний розподіл світла усередині культур, який може бути здійснений тільки через вирішення цілої низки специфічних проблем. Швидкість фотосинтезу залежить від інтенсивності діючого світла також як швидкість росту культури мікроорганізмів залежить від наявності відповідного субстрату. Тому світлове насичення є необхідною умовою високого виходу продукту, а світлова крива фотосинтезу (залежність фотосинтетичного виділення  $O_2$  або поглинання  $CO_2$  від інтенсивності діючого світла) є типовою кривою росту (рис.1). Нарешті настає момент, коли збільшення інтенсивності світла призводить до зниження швидкості процесу спостерігається світлове інгібування

## Отримання водню

фотосинтезу. Низьким інтенсивностям світла відповідає ЩПФ 100-300 мкмоль м<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, а високої інтенсивності світла - ЩПФ 900-1200 мкмоль м<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>.

При створенні фотобіореактору (рис.2) ми зупинилися на конструкції з прозорого акрилу у вигляді двох коаксіальних циліндрів. У реакторах цього типу культура знаходиться в кільцевому зазорі між двома співісними встановленими прозорими циліндрами. Освітлення може проводитися як зовнішнім джерелом світла, так і джерелом, розташованим на осі циліндрів усередині них. У останньому випадку реактор є більш компактним, а кількість світлової енергії, яка поглинається культурою мікрободоростей, може бути легко розрахована. У середині внутрішнього циліндра вмонтована лінійка світлодіодів – синього і червоного колірив (рис.2).

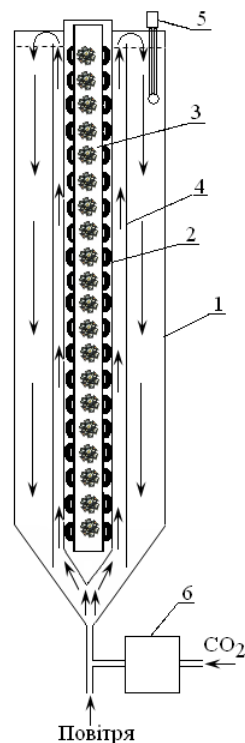


Рис.2. Схема установки для вирощування мікрободоростей з системою аерліфта, стрілками вказано напрямки потоків повітря, вуглекислого газу та культурального середовища. 1 – прозорий метакриловий корпус, 2 – герметична метакрилова труба, 3 – світлодіодна збірка, 4 – прозора метакрилова труба аерліфту, 5 – датчик рН-метру, 6 – електромагнітний клапан дозатора вуглекислоти

Переміщення забезпечується за рахунок постійної продувки повітрям і CO<sub>2</sub>. Потік вуглекислого газу посилюється або може бути зменшений у відповідь на зміни рН у середовищі. Якщо рН зростає, CO<sub>2</sub> постачається з більшою швидкістю до досягнення оптимального значення рН. Світлова енергія постачається в реактор через прозорі поверхні і її інтенсивність різко, експоненційно, спадає при віддаленні від освітлюваної поверхні в глиб реактора.



## Отримання водню

В межах об'єму біореактора одночасно можна виділити кілька ділянок з різною інтенсивністю світла, а саме: повної темряви, світлового лімітування, світлового насичення, світлового інгібування. Зона повної темряви і фотоінгібування, є несприятливими для росту водоростей ділянками культиватора (рис.3).

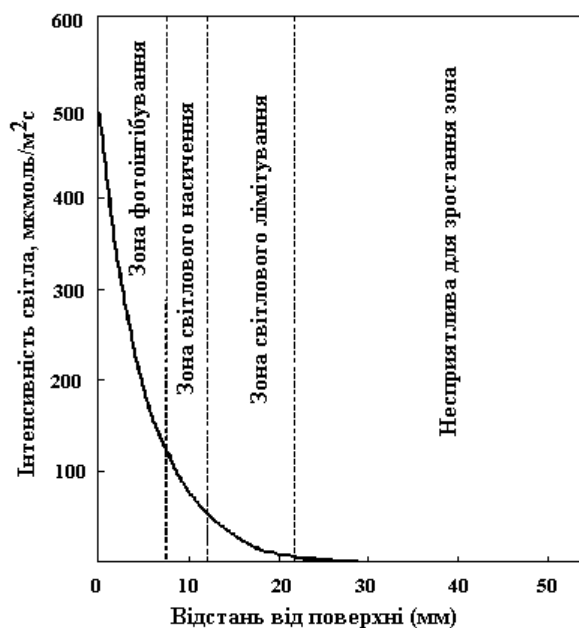


Рис. 3. Розподіл світла усередині фотобіореактору, який містить 1 г клітин в літрі культурального середовища *Euglena gracilis* (коефіцієнт поглинання  $200 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ ).

Фотобіореактор освітлювали с одного боку світлом зі щільністю потоку

$$\text{фотонів } 500 \text{ мкмоль м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$$

Інтенсивність падаючого світла, що повсюдно використовується як показник забезпечення світлом, мало характеризує справжні світлові умови в фотобіореакторі. Кращою характеристикою світлових умов в реакторі є середня інтенсивність світла. Концепція середньої інтенсивності світла базується на припущенні, що клітини мікрободоростей в процесі перемішування суспензії протягом короткотривалого часу перебувають в різних світлових умовах, що еквівалентно постійному перебуванню в умовах середньої інтенсивності світла.

Для максимальної продуктивності мікрободоростей зона світлового насичення повинна бути рівномірно розповсюджена по всьому об'єму фотобіореактора. Це забезпечується швидким перемішуванням і, відповідно, циркуляцію клітин водоростей між зонами, знижуючи ефект фотоінгібування на освітленій поверхні та втрату біомаси в зоні темряви. Ефективним може бути застосування високої інтенсивності світла при оптимальній густині мікрободоростей в комбінації з відповідно підібраним часом циркуляції рідини.

## Отримання водню

В фотобіореакторах завжди існує градієнт освітленості, обумовлений поглинанням світла і взаємного затінення клітин. Швидкий перехід мікрободоростей із зони з високою інтенсивністю світла і до темряви ( від 40 мкс до 1 с) може суттєво підвищити фотосинтетичну ефективність, і тим сильніше, чим коротше пробіжки часу.

Згідно вимірюванням Циганкова [56], при концентрації клітин *Anabaena variabilis* всього лише 0,6 г сухої біомаси/л суспензії шар культури товщиною 1 см поглинає 90% світлового потоку, і лише 1% світла досягає глибини 2 см. При більшій концентрації біомаси загасання світлового потоку відбувається ще швидше. Це добре видно з результатів вимірювання падіння щільності потоку фотонів при заглибленні в суспензію культури одноклітинної зеленої водорості *Euglena gracilis* (рис. 2).

Ще одною проблемою, яку слід було обов'язково вирішити при створенні фотобіореактору, є обростання внутрішніх поверхонь мікрободоростями, що призводить до зниження інтенсивності освітлення глибинних шарів культури і зменшення її продуктивності. Для підтримки реактору у робочому стані стінки потрібно періодично очищувати. У нашому випадку реактор очищували через кожні три циклу вирощування.

### Вивчення здатності культур колекції IBASU-B продукувати водень

Проведена порівняльна характеристика здатності до продукування водню мікрободоростями, які зберігаються у колекції IBASU-B. Зокрема, досліджувалось десять штамів *N. linckia*, які були виділені з ґрунтів каньйону Ловер Нахал Орен (Ізраїль). За різних умов інкубації біомаси культури цих водоростей здатні продукувати від 2,64 до 19,12 нмоль водною на мг сухої маси за годину (табл. 2).

Таблиця 2. Порівняльна характеристика штамів ціанобактерій колекції IBASU-B щодо швидкості утворення водню при освітленні

Водорості	Умови інкубації	Швидкість утворення водню	
		нмоль/мг біомаси·год	нмоль/мг хла·год
<i>Nostoc linckia</i> , ЕС 2-25	0, 1 мкМ ДХММ 1 мМ метилвіологен дитіоніт натрію 20 мкМ, щільність потоку фотонів 200 мкмоль/м <sup>2</sup> ·сек	19,12	0,312
<i>Nostoc linckia</i> А <sub>2</sub> № 9	—	10,53	0,174
<i>Nostoc linckia</i> , А, т.86	Продування азотом 5 хв, 1 мМ метилвіологен дитіоніт натрію 20 мкМ, щільність потоку фотонів 300 мкмоль/м <sup>2</sup> ·сек	10,51	0,171

## Отримання водню

<i>Nostoc linckia</i> , А, штам86	Продування азотом 5 хв, 1 мМ метилвіологен дитіоніт натрію 20 мкМ, щільність потоку фотонів 400 мкмоль/м <sup>2</sup> ·сек	10,69	0,174
<i>Nostoc linckia</i> , 3-25	Продування азотом 5 хв, 1 мМ метилвіологен дитіоніт натрію 4 мкМ, щільність потоку фотонів 400 мкмоль/м <sup>2</sup> ·сек	6,32	1,103
<i>Nostoc linckia</i> А <sub>2</sub> № 7	Продування азотом 5 хв, 1 мМ метилвіологен дитіоніт натрію 4 мкМ, щільність потоку фотонів 200 мкмоль/м <sup>2</sup> ·сек	7,71	0,126
<i>Nostoc linckia</i> А <sub>2</sub> № 9	---	10,53	0,174
<i>Nostoc linckia</i> А <sub>3</sub> № 15	---	10,51	0,17
<i>Nostoc linckia</i> , NK 5-7	1 мМ метилвіологен дитіоніт натрію 4 мкМ, щільність потоку фотонів 200 мкмоль/м <sup>2</sup> ·сек	10,64	0,173
<i>Nostoc linckia</i> , NK 5-18	---	9,31	0,152
<i>Anabaena</i> <i>cylindrica</i>	---	6,46	0,105

Було показано, що фотовиділення водню штамми *N. linckia* при освітленості зі щільністю потоку фотонів 400 мкмоль/м<sup>2</sup>·с стимулюється при внесенні у інкубаційну суміш 10 мкМ ДХХМ, або 1 мМ метилвіологену. При зниженні інтенсивності освітлення до 200 мкмоль/м<sup>2</sup>·с вихід водню знижувався.

Аналізуючи в цілому здатність всіх штамів *N. linckia* ЕС виділяти водень, можна констатувати, що один з них - *N. linckia* ЕС 2-25 характеризувався надзвичайно високим рівнем його продукування. Цей штам, був протестований за різних умов. Навіть при застосуванні 100 нМ ДХХМ, 1 мМ метилвіологену та щільності потоку фотонів (200 мкмоль/м<sup>2</sup>·сек) його воднева продуктивність, яка складала 9,2 нмоль водною на мг сухої маси за годину, або 0,149 нмоль/мг хлорофілу за годину, перевищувала аналогічні показники інших штамів.

При додатковому використанні дитіоніту натрію продукування водню штамом ЕС 2-25 підвищився до 19,12 нмоль/мг біомаси за год. Отримані дані свідчать про те, що саме цей штам за вказаних умов є активнішим продуцентом водню серед чотирьох досліджених штамів носток, ізольованих з помірною за освітленістю місцевості.

Проведено дослідження фотовиділення водню гормогонієвими ціанобактеріями *Synechocystis minuscula*, штам 701 та 713, *Anacystis nidulans* і *Microcystis aeruginosa*.

При цьому було використано продування суспензії водоростей азотом протягом 20 хв, включення до складу інкубаційної суміші 0,1-1 мкМ ДХХМ, 1 мМ метилвіологену та освітлення (щільність потоку фотонів 400 мкмоль/м<sup>2</sup>·сек). Проте ці умови не мали суттєвого позитивного ефекту. В результаті зафіксоване продукування дослідженими видами не високих об'ємів водню - в межах 1,76 – 3,51 нмоль/мг біомаси за годину. Не дивлячись на те, що умови проведення експериментів з двома штамми *S. minuscula* були однаковими, у них зафіксована деяка різниця в спроможності

## Отримання водню

продукувати водень: більш висока здатність до фотовиділення водню була встановлена у штаму 701 -3,41 нмоль на мг біомаси за год порівняно з 1,76 нмоль у штама 713 (табл. 2).

Тестування зелених мікродоростей *Chlorella vulgaris* і *Ankistrodesmus braunii* показало на їх здатність продукувати молекулярний водень. Зіставлення цих двох видів стосовно виділення фотоводню засвідчило суттєву перевагу біомаси *A. braunii*. Дана водорість продукувала водень в значно більшому об'ємі порівняно з *Ch. vulgaris* навіть при меншій концентрації метилвіологену.

Суспензія *Ch. vulgaris* як в дослідах із застосуванням диурону, так і метилвіологену виділяла лише незначні кількості водню. Ефективним продуцентом водню виявилася зелена мікродорість *Chlamydomonas reinhardtii*.

### Індукція фотовиділення водню клітинами *C. reinhardtii* за умов нестачі сірки

Відомо, що при видаленні сірки з середовища культивування виділення  $O_2$  клітинами водоростей обернено інгібується [26, 30]. Якщо клітинне дихання за умов нестачі сірки не змінюється, пригнічення виділення  $O_2$  призводить до переходу культури в анаеробний стан існування. За відсутності кисню в клітинах мікродоростей починається експресія [FeFe]-гідрогеназ і каталізоване цими ферментами утворення водню [14]. В табл.3 наведені дані експериментів по визначенню швидкості фотосинтетичного утворення кисню і швидкості поглинання кисню в ході темного дихання клітинами мікродоростей в середовищі, яке містило лише незначну кількість сульфатів.

Таблиця 3. Швидкість фотосинтетичного виділення кисню і поглинання кисню при диханні культури *Chlamydomonas reinhardtii* після видалення сірки з середовища культивування

	Кисень, мкмоль/мг год.							
	Поглинання при диханні				Виділення при фотосинтезі			
	тривалість інкубування, год.							
	10	20	30	40	10	20	30	40
Фотосинтез	-	-	-	-	240	50	20	5
Дихання	110	115	115	112	-	-	-	-

## Отримання водню

Ці дані вказують на те, що при інкубації протягом 40 год. швидкість дихання (поглинання  $O_2$  культурою після її темної адаптації) лишалася практично незмінною, тоді як швидкість світлозалежного виділення кисню в середовищі без сірки поступово знижується і через 40 год. інкубації майже припиняється. Це призводить до створення в реакційному середовищі анаеробних умов завдяки ефективному поглинанню залишкового кисню дихальною системою клітин мікроводорості. Середній час, який потрібний для переходу культури *C. reinhardtii* в анаеробний стан, складав біля 20 год. що узгоджується з даними табл.3, які свідчать, що після 20 год. інкубації в дефіцитному по сірці середовищі швидкість дихання значно перевищує швидкість фотосинтезу.

Для оцінки фізіологічного стану фотосистеми II *in situ* в роботі по кривим індукції флуоресценції хлорофілу, отриманим за допомогою імпульсного РАМ-флуорометра, було визначено динаміку змін фотосинтетичної ефективності (максимальний квантовий вихід  $F_V/F_M$ ) ФС II. Дані представлені в табл. 4.

Таблиця 4. Зміни максимального квантового виходу фотосинтезу ( $F_V/F_M$ ) культурах *C. reinhardtii* за умов нестачі сірки

Тривалість інкубування, год.	$F_V/F_M$
0	0,692
10	0,675
25	0,430
30	0,18
35	0,09

Видно, що при інкубації культури в середовищі, яке не містить сульфатів, квантовий вихід фотосинтезу різко знижується, що прямо вказує на пригнічення активності ФСII. Таким чином, нестача сірки призводить до інгібування фотосинтезу без помітних змін швидкості дихання (табл. 3) і утворення анаеробного стану культури.

### Накопичення водню культурою *Chlamydomonas reinhardtii*

Культуру одноклітинної зеленої мікроводорості *C. reinhardtii* вирощували фотоавтотрофно на мінеральному середовищі при освітленні люмінесцентними лампами при температурі 25°C. В середині логарифмічної фази росту культуру переводили на середовище без сірки (рН 7,2) до фінальної концентрації 10 мг хл/л, переводили в реактор, ізольований від атмосфери, і інкубували протягом 2-15 діб при постійному освітленні (~50 мкмоль/м<sup>2</sup>·с). Утворення в середовищі анаеробних умов є, як відомо, обов'язковою передумовою появи у фотосинтезуючої клітині гідрогеназ –

## Отримання водню

ферментів, які каталізують продукування водню. Помітні об'єми  $H_2$  накопичуються вже через 2 доби після початку інкубації, тобто після повного зникнення кисню з середовища (рис. 1).

За умов сірчаного голодування накопичення водню фотоавтотрофною культурою спостерігалось протягом декількох днів. Було досліджено вплив глюкози, а також ацетату на продукування водню культурою. В окремих дослідах анаеробні умови створювали, додаючи до культур глюкозу і глюкозооксидазу (табл. 5).

Таблиця 5. Загальний вихід водню при інкубації культури *Ch. reinhardtii* за умов фотоавтотрофного і міксотрофного росту

Умови росту водоростей	Вихід водню, ммоль*
Фотоавтотрофний ріст	$0,6 \pm 0,2$
Мікотрофний ріст в присутності 10 мМ ацетату	$2,3 \pm 0,4$
Мікотрофний ріст в присутності 50 мкМ глюкози	$3,4 \pm 0,5$
В присутності 50 мкМ глюкози і 100 од глюкозооксидази	$2,1 \pm 0,5$
В присутності 0,5 метанолу	$5,2 \pm 0,3$

\*Вихід водню в перерахунку на 1 л культури

Вплив ацетату на продукування водню до теперішнього часу вивчений лише фрагментарно. В літературі є відомості, що за анаеробних умов ацетат не поглинається клітинами *C. reinhardtii* [45]. Однак наші дані (табл.5.) поряд з результатами інших дослідників [51] свідчать, що ацетат стимулює загальний вихід водню в культурах, які культивуються за відсутності сірки. Ці розбіжності можуть бути пов'язаними з особливостями експериментальної процедури, зокрема різним рівнем освітлення і підготовкою культури до продукування водню. Можна припускати, що стимулююча дія ацетату, так як і стимулююча дія глюкози (табл.5.), витікають з їх впливу на дихальні системи клітин мікродоростей, зокрема на хлоропластне дихання і потребують ретельного вивчення.

Досліди показали, що при фотоавтотрофному культивуванні мікродоростей продукування водню клітинами було незначним і багатократно підвищувалося за умов міксотрофного живлення. В присутності 5 мМ глюкози через 120 годин культивування вихід водню складав 0,5 ммоль/мг хл. Якщо в середовищі була присутня глюкозооксидаза, продукування водню зростало до 2,5 ммоль/мг хл. Таким чином, строго анаеробні умови, які створювалися в присутності глюкозооксидази, значно сприяли виходу водню.

## Отримання водню

Дані табл.5 свідчать, що загальний вихід водню значно підвищувався не тільки при додаванні до середовища екзогенних субстратів дихання, а також 0,5 % метанолу, якій стимулював фотосинтез і фототрофний ріст *C. reinhardtii*. За умов відсутності сірки метанол збільшував тривалість індукційного періоду і призводив до сталого виділення водню протягом 10-12 діб, починаючи з 9-10 доби сірчаного голодування. Отриманий в присутності метанолу загальний вихід водню значно перевищував значення, констатовані в інших дослідах.

Додавання разом з глюкозою глюкозооксидази сприяло більш швидкому утворенню анаеробних умов і призводило до скорочення індукційного періоду для виділення водню, який складав в цих дослідах менше 20 год., проте загальний вихід водню в присутності глюкозооксидази не підвищувався, а, навпаки, був значно нижчим, ніж за наявності однієї глюкози.

Оскільки виділення водню суворо залежить від наявності освітлення, було перевірено вплив його інтенсивності на загальний вихід  $H_2$  культурами *C. reinhardtii*. Контроль за процесом росту також здійснювали, вимірюючи інтенсивність світла, яка залишилася після проходження променями світла шару суспензії. Слід відмітити, що по мірі росту культури, вона поглинає все більше світла, і через 3-4 доби ЩПК зовні реактору зніжується у 10 разів або більше. З цього моменту культура практично припиняє свій ріст через нестачу світлової енергії. Культивування водоростей припиняли після того, як світлопроникність суспензії знижувалася на 90% від початкової величини.

В ході продукування водню швидкий ріст клітин не спостерігається, тому поглинання світла культурою зростає незначно. Оптимальною інтенсивністю в процесі фотовиділення  $H_2$  як за фотоавтотрофних, так і за мікотрофних умов виявилася ЩПФ біля  $50 \text{ мкмоль/м}^2 \cdot \text{с}$ .

Аналіз літературних джерел показує [57], що поряд з ацетатом при анаеробному існуванні *C.reinhardtii* утворюються форміат і етанол. Можливо припустити, що ці сполуки можуть також впливати на процес утворення водню мікробами. Це припущення ми перевіряли, вивчаючи початкові етапи появи і накопичення водню безпосередньо у середовищі культивування до того, як утворюється газова фаза над суспензією.

Перед початком досліду культури продували інертним газом (аргоном) протягом 2х годин для видалення кисню. Потім у середовище вносили відповідний кофактор у відповідній кількості. Проби відбирали через 2,4, 6 і 8 год інкубації. Результати наведені у табл. 6.

## Отримання водню

Таблиця 6. Вплив формиату і метанолу на накопичення водню у середовищі культивування *C.reinhardtii* за умов відсутності сірки у культуральному середовищі і при різному вмісті формиату і метанолу

Час, год	Без добавок	Вміст водню, мМ							
		Концентрація формиату				Концентрація метанолу			
		0,1 %	0,2%	0,5%	1%	0,1 %	0,2%	0,5%	1%
2	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
4	-	-	-	1,3	1,1	-	1,5	2,4	1,8
6	1, 2	1,5	1,9	2,2	2,3	1,4	2,3	4,5	3,2
8	2,5	2,8	3,1	4,6	5,4	3,7	4,3	6,3	5,1
12	3,6	3,8	4,5	6,1	7,0	5,2	6,4	9,2	5,6

Видно, що як формиат, так і метанол пришвидшували продукування водню на перших етапах процесу. Метанол виявився більш ефективним стимулятором, що, можливо пов'язано з його здатністю окислювати у дихальному шляху мікроводоростей, сприяючи більш швидкому формуванню анаеробного середовища. В цьому процесі метанол окислюється до формиату, який також, як можливо бачити з даних табл.6, позитивно впливає на продукування водню. Формиат, який до певної міри є аналогом ацетату, очевидно також може виступати кофактором у відповідних реакціях анаеробного метаболізму, які, у кінцевому результаті призводять до утворення водню.

Слід відмітити, що раніше було встановлено, що додавання метанолу в невеликих кількостях призводить до значного підвищення продуктивності мікроводорості *Scenedesmus obliquus* [58]. При вивченні дії метилового спирту на ріст, пігментний склад і ефективність фотосинтетичного перетворення енергії клітинами зелених водоростей *C. reinhardtii* і *Chlorella vulgaris*, проведеному на звітному етапі дослідження був знайдений діапазон оптимальної для росту водоростей діапазон концентрації метилового спирту (0,125-0,25 М), що узгоджується з даними попередніх досліджень. Максимальний приріст біомаси для *C. reinhardtii* збільшувався на 15%, концентрація клітин в камері Горяєва підвищувалась на 30%, для варіантів з додаванням метанолу в середовище культивування. У випадку *C. vulgaris* приріст біомаси збільшувався лише на 4% зі зростанням концентрації клітин на 10%. Вплив на ріст мікроводоростей супроводжувався покращенням максимальної ефективності фотохімічних реакцій (Fv/Fm) і збільшенням швидкості електронного транспорту в хлоропластах (qp). Метанол викликав також підвищення концентрації хлорофілів a і b без зміни їх співвідношення для *C. reinhardtii*, у випадку *C. vulgaris* зменшувалась концентрація хлорофілу b.



## Отримання водню

Отримані дані дозволяють стверджувати, що стимулюючий вплив метанолу реалізується за рахунок покращення фізіологічного стану фотосинтетичного апарату.

\* \* \*

Таким чином, створений діючий макет фотобіореактора для інтенсивного культивування мікроводоростей і автоматичного забезпечення варіювання технологічного режиму дозволив накопичувати необхідні для дослідів обсяги біомаси мікроводоростей. Вивчення здатності ціанобактерій і мікроводоростей колекції IBASU-В продукувати водень при освітленні показало, що найбільш продуктивними штамми за цим показником є *Nostoc linckia* ЕС шт.86 та *Chlamydomonas reinhardtii* за умов анаеробного культивування. Було досліджено особливості метаболізму зеленої одноклітинної водорості *Chlamydomonas reinhardtii*, яка за умов нестачі сірки у середовищі культивування переходить до анаеробного типу існування. В цих умовах у клітини *C. reinhardtii* здатні продукувати форміат, ацетат, етанол, діоксин вуглецю (CO<sub>2</sub>) і водень. Ферментативний анаеробний метаболізм *C. reinhardtii* - виняткова характеристика цей зеленої водорості, що забезпечує продукування водню за рахунок енергії світла. Розроблений експрес-метод оцінки швидкості утворення водню у суспензії мікроводоростей, і з його допомогою показано, що продукти анаеробного метаболізму *C. reinhardtii* форміат і етанол здатні позитивно впливати на фотовиділення H<sub>2</sub> культурами. Встановлений діапазон концентрації форміату і етанолу (0,125-0,25 М), у якому ці метаболіти оказують стимулюючу дію на рісту водоростей і швидкість продукування H<sub>2</sub>.

### Перелік посилань

1. Dutta D, De D, Chaudhuri S. Et al. Hydrogen production by Cyanobacteria. *Microbial Cell Factories* 2005;4:36-47.
2. Кузык Б.Н., Кушлин В.И., Яковец Ю.В. На пути к водородной энергетике/ М.: Институт экономических стратегий, 2005. 160 с.
3. Манаков А.Ю., Скиба С.С. Использование клатратных соединений для хранения водорода. *Рос хим журн (Журн Рос хим об-ва им. Д.И. Менделеева)* 2006;L(6):73-82.
4. Цыганков А.А. Азотфиксирующие цианобактерии – продуценты водовода. *Прикл биохим и микробиол* 2007;43(3):279-288.
5. Иванов К. Водородные перспективы. *Альтернативное топливо* 2008;4(8):41-43.
6. Kotay S. M., Das D. Biohydrogen as a renewable energy resource—Prospects and potentials. *Int J hydrogen energy* 2008; 33:258–263.

7. Gaffron H., Rubin J. Fermentative and photochemical production of hydrogen in algae. *J General Physiol* 1942;26:219-240.
8. Levin D.B., Pitt L., Love M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29: 173–185.
9. Mahyudin A.R, Furutani Y, Nakashimada Y. and et.al. Enhanced hydrogen production in altered mixed acid fermentation of glucose by *Enterobacter aerogenes*. *J Ferment Bioeng* 1997;83(4): 358–363.
10. Tanisho S, Kuromoto M, Kadokura N. Effect of CO<sub>2</sub> removal on hydrogen production by fermentation. *Int J Hydrogen Energy* 1998;23:559–563.
11. Kataoka N, Miya A, Kiriya K. Studies on hydrogen production by continuous culture system of hydrogen producing anaerobic bacteria. *Water Sci Technol* 1997;36:41–47.
12. Mizuno O, Dinsdale R, Hawkes F.R and et.al. Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging. *Bioresource Technol* 2000;73:59–65.
13. Hussy I, Hawkes F.R., Dinsdale R. and et.al. Continuous fermentative hydrogen production from a wheat starch co-product by mixed microflora. *Biotech Bioeng* 2003;84(6):619–626.
14. Lay J-J. Modelling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen. *Biotech Bioeng* 2000;68(3): 269–278.
15. Lin C-Y, Chang R-C. Hydrogen production during anaerobic acidogenic conversion of glucose. *J Chem Tech Biotech* 1999;74(6):496–500.
16. Kumar N, Das D. Enhancement of hydrogen production by *Enterobacter cloacae* IIT- BT 08. *Process Biochem* 2000;35:589–593.
17. Кондратьева Е.Н., Гоготов И.Н. Молекулярный водород в метаболизме микроорганизмов. М.: Наука, 1981. 344 с.
18. Kerfin W., Böger P. Light-induced hydrogen evolution by blue-green algae (Cyanobacteria) *Physiol Plant* 1982;54(1):P. 93-98.
19. Трошина О.Ю. Метаболизм азота и водорода у гетероцистных цианобактерий: Автореф. дис. на соискание уч. степени канд.биол.наук. Пущино (Моск.обл.) Институт биохимии и физиологии микроорганизмов РАН. 2000. 21 с.
20. Hajeme M., Sakurai H. Genetic engineering of *Anabaena* PCC 7120 toward improvement of photobiological H<sub>2</sub> production and disruption of homocitrate synthase genes: (Annual Meeting and Symposia of the 2003 Annual Meeting (Nara) of the Japanese Society of Plant Physiologist (JSPP) Osaka, March 27-29 2003). *Plant and Cell Physiol* 2003; 44:116.

21. Posewitz M. C, King P.W, Smolinski S.L. et al. Hydrogen photoproduction is attenuated by disruption of an isoamylase gene in *Chlamydomonas reinhardtii*. Plant cell 2004;16(8):2151-2163.
22. Bishop P.E, Premakumar R. Alternative nitrogen fixation systems. In: Stacey G, Burris R.H, Evans H.J editors. Biological nitrogen fixation, New York: Chapman & Hall; 1992. p. 736-762.
23. Thiel T. Characterization of genes for an alternative nitrogenase in the cyanobacterium *Anabaena variabilis*. J Bacteriology 1993; 175: 6276-6286.
24. Datta M, Nikki G, Vishal S..Cyanobacterial hydrogen production. World J Microbiol Biotechnol 2000; 16(8-9): P. 757-767.
25. Hideoki M, Haruco T, Tadashi M Relationships between molecular phylogeny and hydrogen productivity of hydrogen-producing marine cyanobacteria. Plant and Cell Physiol. 2004; 45: P. 22.
26. Orme-Johnson W.H. Nitrogenase structure: where to now? Science 1992; 257:1639-1640.
27. Hansel A, Lindblad P. Towards optimization of cyanobacteria as biotechnologically relevant producers of molecular hydrogen, a clean and relewable energy source. Appl Microbiol Biotechnol 1998;50( №1):153-160.
28. Tsygankov A.A, Serebryakova L.T, Rao K.K et al. Acetylene reduction and hydrogen photoproduction by Wild-Tipe and Mutant Strains of *Anabaena* at different CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> concentrations. FEMS Mscrobiol. Lett 1998; 167:13-17.
29. Fuminori Y, Hajime M, Sakurai H.. Cloning and sequencing of hydrogenase genes nitrogen- fixing cyanobacterium Nostoc PCC 7422. Plant and Cell Physiol 2003; 44:116.
30. Sangeeta D, Hajime M, Sakuari H. Cloning and seguencing of uptake hydrogenase structural genes hup SL in *Anabaena variabilis* IAM M58. Plant and Cell Physiol 2003; 44( supl.): .44.
31. Tian-chinq Gu, Fa-zhu Wang. Studies on H<sub>2</sub> evolutuon by *Spirulina platensis*. Hydrobiologia 1984; 114-117: 467-470.
32. Aoyama K, Uemura I, Miyake J. et al. Fermentative Metabolism to Produce Hydrogen Gas and Organic Compounds in a Cyanobacterium *Spirulina platensis*. J Ferment Bioenginee 1997; 83:17-20.
33. Laczkó I. On the mechanism of hydrogen evolution by nitrogen starved *Anabaena cylindrica*. Z. Pflanzenphysiol 1980; 100(3): 241-245.
34. Lindberg P., Lindblad P., Cournac L. Gas exchange in the filamentous cyanobacterium *Nostoc punctiforme* strain ATCC 29133 and its hydrogenase-deficient mutant strain NHM5. Appl Environ Microbiol 2004;70(4):2137-2145.

35. Gaffron H., Rubin J. Fermentative and photochemical production of hydrogen in algae. *J General Physiol* 1942;26:219-240.
36. Melis A, Happe T. Hydrogen production. Green algae as a source of energy. *Plant Physiol* 2001;127: 740 – 748.
37. Demeter S., Janda T., Kovacs L., Mende D., Wiessner W. Effects of in vivo CO<sub>2</sub>-depletion on electron transport and photoinhibition in the green algae, *Chlamydomonas reinhardtii* and *Chlamydomonas reinhardtii*. *Biochim Biophys Acta* 1995;1229: 166–174.
38. Finazzi G, Furia A, Barbagallo R.P. et al. State transitions, cyclic and linear electron transport and photophosphorylation in *Chlamydomonas reinhardtii* // *Biochim Biophys Acta* 1999; 1413: P. 117–129.
39. Fouchard S, Hemschemeier A, Caruana A. et al. Autotrophic and mixotrophic hydrogen photoproduction in sulfur-deprived *Chlamydomonas* cells. *Appl Environ Microbiol* 2005;71: 6199–6205.
40. Gibbs M, Gfeller R.P, Chen C. Fermentative metabolism of *Chlamydomonas reinhardtii*. III: photoassimilation of acetate. *Plant Physiol* 1986; 82:160–166.
41. Jo J.H, Lee D.S, Park J.M. Modeling and optimization of photosynthetic hydrogen gas production by green alga *Chlamydomonas reinhardtii* in sulfur-deprived circumstance. *Biotechnol. Prog* 2006; 22: 431–437.
42. Ghirardi M. L., King P.W., Posewitz M.C. et.al. Approaches to developing biological H<sub>2</sub>-producing organisms and processes. *Biochemical Society Transactions* 2005;33(1):70-72.
43. Happe T, Kaminski A. Differential regulation of the Fe hydrogenase during anaerobic adaptation in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Eur J Biochem* 2002; 269:1022–1032.
44. Ghirardi M.L, Zhang J.P, Lee J.W. et al. Microalgae: a green source of renewable H<sub>2</sub>. *Trends Biotechnol* 2000;18:506–511.
45. Forestier M., King P., Zhang L., Schwarzer S., Happe T., Chirardi M.L, Seibert M. Expression of two [Fe]-hydrogenases in *Chlamydomonas reinhardtii* under anaerobic conditions. *Euro J Biochem* 2003;270(13):2750-2758.
46. Kosourov S, Tsygankov A, Seibert M. et al. Sustained hydrogen photoproduction by *Chlamydomonas reinhardtii*: effects of culture parameters. *Biotechnol Bioeng* 2002;78:731–740.
47. Kruse O, Rupprecht J, Bader K.–P. et al. Improved Photobiological H<sub>2</sub> Production in Engineered Green Algal Cells. *J Biol Chem* 2005; 280:34170–34177.

48. Chochois V., Dauville D., Beyly A. et al. Hydrogen production in *Chlamydomonas*: photosystem II-dependent and -independent pathways differ in their requirement for starch metabolism. *Plant Physiol* 2009;151:631-640.
49. Laurinavichene T, Tolstygina I, Tsygankov A. The effect of light intensity on hydrogen production by sulfur-deprived *Chlamydomonas reinhardtii*. *J Biotechnol* 2004;114: 143–151.
50. Forestier M, King P, Zhang L. et al. Expression of two [Fe]-hydrogenases in *Chlamydomonas reinhardtii* under anaerobic conditions. *Eur J Biochem* 2003; 270: 2750–2758.
51. Guan Y.F, Deng M.C, Yu X.J. et al. Two-stage photo-biological production of hydrogen by marine green alga *Platymonas subcordiformis*. *Biochem Eng J* 2004; 19: 69–73.
52. Марков С.А. Биоводород: возможное использование водорослей и бактерий для получения молекулярного водорода. *Альтернативная энергетика и экология (АЭЭ)* 2007;1(45):30-35.
53. Судьина Е.Г., Шнюкова Е.И. IBASU-B – коллекция культур микроводорослей отдела биохимии Института ботаники им. Н.Г.Холодного НАН Украины. В: Каталог культур микроводорослей в коллекциях СССР. М: Институт физиологии растений РАН; 1991. с 145-151.
54. Winterman J. F, Demots A. Spectrophotometric characteristics of chlorophyll and their pheophytens in ethanol. *Biochem Biophys Acta* 1965;109: 448-453.
55. Hale J.M. Amperometric cell and method. 1989; EU patent P0335055 A1.
56. Цыганков А.А. Лабораторные фотобиореакторы. *Прикл биохим микробиол* 2001;37(4):387-397.
57. Hemschemeier A., Jacobs J., Happe T. Biochemical and Physiological Characterization of the Pyruvate Formate-Lyase Pfl1 of *Chlamydomonas reinhardtii*, a Typically Bacterial Enzyme in a Eukaryotic Alga Eukaryot Cell 2008; 7 (3):518-526.
58. Theodoridou A., Dornemann D., Kotzabasis K. Light-dependent induction of strongly increased microalgal growth by methanol. *Biochim Biophys Acta* 2002;1573(1):189-198.

РОЗДІЛ II  
**ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ**

**2.1. НОВІ ВУГЛЕЦЬ-МЕТАЛОВМІСНІ МАТЕРІАЛИ  
ДЛЯ СОРБЦІЇ ВОДНЮ**

Однією з ключових хімічних проблем водневої енергетики є пошук нових матеріалів, придатних до багаторазової взаємодії з воднем, його накопичення, стабільного утримування протягом певного часу й подальшого контрольованого вивільнення у заданому інтервалі температур. Такі матеріали необхідні для розв'язання фундаментальних задач розробки систем і технологій зберігання й транспортування молекулярного водню.

Серед речовин, що перспективні до використання у воденьакумулюючих системах, чільне місце займають різноманітні алотропні форми вуглецю [1-3]. Багатьма дослідниками відзначаються ефекти підвищення активності вуглецевих структур у зв'язуванні молекулярного водню в присутності деяких металів, насамперед Li, Na та інших, здатних до утворення гідридів [4-6]. Практикуються різні методи введення металів і їх сполук у вуглецеві матеріали. Нами розроблено нетрадиційний електрохімічний метод формування вуглецевих структур на окисованій поверхні металів, а також метод піролізу органічних солей металів. Перевагою одержуваних композитів є можливість впливати на сорбційні властивості шляхом зміни електрохімічних характеристик, що передбачається реалізувати у модельній воденьакумулюючій системі на завершальному етапі досліджень.

Мета даної роботи полягає в з'ясуванні можливості конструювання, одержання і використання для потреб водневої енергетики нових вуглецьвмісних композитних матеріалів із метастабільною упорядковано/розупорядкованою поруватою структурою й сорбентів на основі сполук металів. Використовувались адсорбційні й електрохімічні методи оцінки взаємодії одержаних матеріалів з воднем.

### Одержання композитних структур метал/оксид/вуглець

Композити на основі оксидів металів чутливі до присутності водню у газовій фазі, оскільки у контактному поверхневому шарі оксидів можуть проходити не тільки процеси адсорбції та хемосорбції, а й протікати з різною швидкістю реакції відновлення, гідрування, гідратування. Загальновідомо, що при адсорбції водню змінюється електропровідність тонких плівок оксидів металів, на цьому ефекті базуються розробки напівпровідникових газових сенсорів  $H_2$  [7-9]. Широко використовуються як каталізatori гідрування–дегідрування різні форми цеолітів, що являють собою оксидні структури  $SiO_2/Al_2O_3$  з іонами  $Na^+$  та інших металів у вигляді включень й нанесених сполук. Показано, що зв'язування водню на цеолітах залежно від температури відбувається у вигляді нелокалізованої молекулярної та локалізованої дисоціативної адсорбції [10]. Запатентовано способи зберігання водню в системах на основі дисперсного  $\gamma-Al_2O_3$ , суть їх полягає у частковому відновленні поверхні оксиду алюмінію воднем або воденьвмісним вуглеводневим газом [11-13]. Сорбент з поглинутим воднем може зберігатись тривалий час. Виділення водню досягається шляхом окислення відновленої поверхні парами води в середовищі інертного газу при температурах  $100\div 750^\circ C$ .

Оксидні шари, одержані на поверхні алюмінію анодним оксидуванням, згідно із фізико-геометричною моделлю Келлера, складаються із перпендикулярно орієнтованих до поверхні металу щільноупакованих оксидних комірок у формі гексагональних призм, всередині кожної з яких знаходиться пора нанометрового розміру. Колоїдно-міцелярна теорія Богоявленського трактує оксидну структуру як неорганічний полімер, утворений із часток гідроксидів алюмінію колоїдного ступеня дисперсності. Дно пори відділене від поверхні металу суцільним бар'єрним шаром оксиду товщиною  $\sim 150$  нм. Згідно з плазмовою теорією окиснення бар'єрний шар полімеризується лише в момент вимикання струму із дуже тонкого шару холодної двомірної плазми, що безпосередньо прилягає до аноду і перебуває в стані неперервного оновлення. Найчастіше структура оксидного шару є аморфною і містить включення аніонів електроліту.

За розробленим нами методом при кімнатній температурі у поверхневому шарі оксидованого алюмінію здійснюється електрохімічна дегідроциклізація ароматичних сполук в присутності електроліту та каталізатору [14]. Вуглецеве покриття на електроді являє собою електропровідну плівку, в якій сформовані численні об'ємні темні фрактальні структури з різною геометричною будовою, що показано на рис.1.

## Зберігання водню

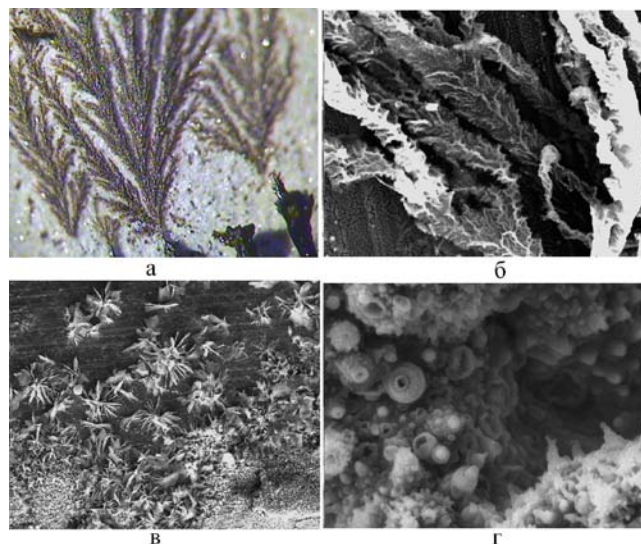


Рис. 1. Фотографія (а) і мікрофотографії (б-г) вуглецевих утворень, сформованих на поверхні окисованого алюмінію в різних електрохімічних режимах синтезу

Одержані композити досліджено на адсорбцію водню. Зразки попередньо висушували при  $200^{\circ}\text{C}$ , вакуумували в сорбційній камері і витримували в атмосфері водню при кімнатній температурі, тиску  $\text{H}_2$  50 атм протягом 96 год. Встановлено, що сорбується, в середньому, 0,7 мг водню на  $1 \text{ cm}^2$  поверхні оксидного шару з вуглецевими включеннями. В цих самих умовах випробувано композити з включеннями в оксидну матрицю сполук паладію, який є каталізатором гідрування, сорбція водню в них становила 0,4 – 0,46 мг/см<sup>2</sup>.

### Електрохімічно синтезовані графеноподібні структури. Взаємодія з низькотемпературною водневою плазмою

В попередніх дослідженнях нами було одержано методом електрохімічної дегідроциклізації бензолу в сірчаноокислотному електроліті ряд вуглецевих структур різної геометричної будови на окисованій поверхні металів вентильного типу. Показано, що ця нетривіальна композитна система містить фрагменти здатних до люмінесценції провідних поліпарафеніленових плівок [15]. Оскільки встановлено активність композитів  $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  щодо фізичної сорбції водню, то наступним кроком було вивчення характеристики вуглецевих утворень у поверхневому шарі окисованого титану.

На рис.2 (а) показано загальний вигляд провідного вуглецевого покриття синтезованого на окисованій поверхні титанового електроду. В правій частині знімку виділяється світлий фрагмент електропровідного вуглецевого волокна із тих,



## Зберігання водню

що в ході синтезу в режимі іскрового розряду розростаються від поверхні електроду в об'єм реакційного простору. Більш детально багат шарову структуру вуглецевого покриття можна побачити на рис.2 (б).

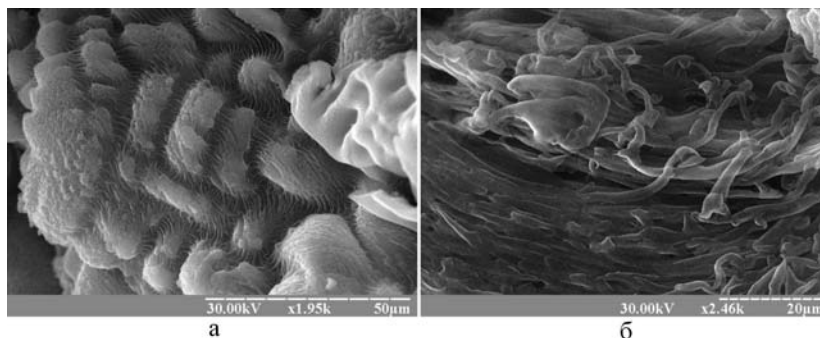


Рис. 2. Електронні мікрофотографії вуглецевих структур на окисованій поверхні титану

Тонку структуру диспергованих вуглецевих волокон проаналізовано на просвічувальному мікроскопі JEOL-ТЕМ і методом дифракції швидких електронів. З високою роздільною здатністю показано, що у складі композиту присутні наноструктури графіту й аморфного вуглецю.

Важко уявити, що при електрохімічному синтезі в режимі локального іскрового розряду на межі розподілу фаз утворюються типові графітові упорядковані структури. Набагато логічніше очікувати формування окремих моношарів графіту – графену, або ж локальних графенових включень в електропровідній С:Н-плівці, чи фрактальних графітових волокон.

Такі складові відкривають цікаві перспективи для функціоналізації одержаних композитних матеріалів – як елементів сенсорів, паливних елементів, приладів наноелектроніки тощо.

Відомо, що донині графен синтезують переважно способом натирання окисленої кремнієвої шайби сильно орієнтованим піролітичним графітом з подальшим тривалим відпалюванням в аргоні при 300°C, при цьому виходу продукту незначні.

Якщо наша гіпотеза щодо формування графенових структур матиме переконливе підтвердження, то простий електрохімічний метод стане в пригоді експериментаторам. Безперечно, для повного доведення наявності й визначення ефективної концентрації включень графену необхідно провести комплекс досліджень фізичних характеристик синтезованих матеріалів, що передбачається здійснити в найближчому майбутньому.

В рамках даної роботи було виконано спільно з науковцями Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України дослідження поведінки

## Зберігання водню

одержаних вуглецевих структур і композитних (C/TiO<sub>2</sub>/Ti) матеріалів у водневій плазмі. Експерименти проводили на установці, описаній в [16]. Плазму створювали у вакуумованій кварцовій трубці за допомогою високочастотного генератора. Зразок матеріалу поміщали в підвішену на кварцовій спіралі чашку із окисованого алюмінію. Зміни маси зразка визначали катетометром КМ-6. Чутливість кварцових ваг становила 10,7 мг/мм видовження спіралі. Змінними параметрами в експерименті є відстань між зразком й індуктором плазми ( $L$ , мм) та величина анодного струму ( $I_a$ , мА) генераторної лампи, яка визначає потужність розряду і, відповідно, концентрацію компонентів плазми. Критерієм оцінки кінетики процесу є відношення зміни маси зразка до його вихідної маси ( $\Delta m$ , мг/г) залежно від часу (тривалості) експерименту.

Досліджені зразки попередньо вакуумували в кварцовому реакторі при кімнатній температурі і 593 К, охолоджували, напускали молекулярний водень й створювали водневу плазму. В табл. 1 приведено основні характеристики умов експерименту. Метод розрахунку значень температури електронів  $T_e$  К і концентрації електронів  $N_e$  описано в роботі [16]. Ці величини є справедливими для кожного зразка в зоні його розміщення у реакторі.

**Таблиця 1. Основні параметри експерименту в низькотемпературній водневій плазмі**

№ зразка	$L$ , мм	$t$ , хв, загальна тривалість	$t$ , хв, до розряду	$t$ , хв, у розряді	$I_a$ , мА	$T_e$ , К, температура електронів	$N_e$ , концентрація електронів
1	590	320	137	183	110	$1,2 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{13}$
2	110	360	174	186	60 / 140	$0,5 \cdot 10^4 / 0,9 \cdot 10^5$	$9,6 \cdot 10^{15} / 3 \cdot 10^{18}$
3	110	465	244	221	160	$4,7 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{19}$
4	110	298	168	130	95		$3,6 \cdot 10^{17}$

У процесі перебування зразка матеріалу в реакторі можна виділити окремі стадії, які визначають кількісні характеристики процесу:

- вакуумування до тиску  $P = 1,3 \cdot 10^{-3}$  Па при 293 К;
- вакуумування при  $P = 1,3 \cdot 10^{-3}$  Па при 593 К з охолодженням до 293 К;
- подання в систему молекулярного водню до тиску  $P = 13$  Па;
- створення водневої плазми при  $P = 13$  Па;
- відключення плазми.

В табл. 2 наведено дані про поведінку вуглецевих структур у плазмі водню.

## Зберігання водню

Таблиця 2. Показники поведінки вуглецевих матеріалів у водневій плазмі

№ зразка	Початок плазмового процесу		1-а стадія плазмового процесу			2-а стадія плазмового процесу			M <sub>вих.</sub> , мг	M <sub>кінц.</sub> , мг	Δm, %
	t, хв	Δm, мг/г	t, хв, почат.	t, хв кінець	Δm, мг/г	t, хв, почат.	t, хв, кінець	Δm, мг/г			
1	135	- 420	135	185	- 95	185	320	+ 73	43,7	24,7	43,4
2	175	- 350	-	-		175	335	+ 65	34,5	24,5	29,0
2а	336	- 286	-	-		335	346	- 130	24,5	18,8	23,4
3	182	- 350	182	400	- 365	-	-	-	43,0	12,0	72,1
4	170	- 18,4	179	215		215	300		106	103,5	2,4

M<sub>вих.</sub>, - маса зразка до експерименту,

M<sub>кінц.</sub>, - кінцева маса зразка,

Δm, - зміна маси зразка.

При вакуумуванні відбувається десорбція летких включень. Надалі очищений зразок адсорбує молекулярний водень. Після включення плазми проходить заміна адсорбованих молекул на атомарний водень H<sup>0</sup> та H<sup>+</sup>, їх взаємодія з вуглецевими структурами. Низькомолекулярні продукти взаємодії при цьому, звісно, видаляються з реакційного об'єму.

Із даних табл. 2 видно, що обробка зразків розрізнялась за параметрами водневої плазми. Так зразок № 1 був розміщений поза зоною світіння плазми. Параметри плазми в місці перебування цього зразка мали величину T<sub>e</sub> = 1,2 10<sup>3</sup> К, N<sub>e</sub> = 1,4 10<sup>13</sup>, що на 2-3 порядки нижче, аніж для інших зразків. Він контактував в основному з атомарним воднем й незначною кількістю H<sup>+</sup>. Включення плазми на 135 хвилині обробки призвело до зменшення маси зразка 1 (Δm = -95 мг/г) за період часу до 185 хвилини (за рахунок обміну сорбованого молекулярного водню на атомарний). Надалі спостерігаємо збільшення маси зразка 1 протягом наступних 135 хвилин (Δm = +73 мг/г) за період від T<sub>e</sub> = 4,7 10<sup>5</sup> К, N<sub>e</sub> = 2 10<sup>19</sup> до відключення плазми при t = 320 хв.

Умови обробки зразка 2 були більш жорсткими: T<sub>e</sub> = 5 10<sup>4</sup> К, N<sub>e</sub> = 9,6 10<sup>15</sup> й була відсутня перша стадія плазмового процесу. Збільшення маси зразка (Δm = +65 мг/г) спостерігалось відразу після включення плазми в проміжку часу t = 135 ÷ 335 хв. По завершенню цього періоду в ході процесу збільшили потужність плазми до величин T<sub>e</sub> = 0,5 10<sup>5</sup> К, N<sub>e</sub> = 3 10<sup>18</sup>, при цьому за час від t = 335 хв до t = 346 хв відбувається різке зменшення маси зразка (Δm = -13 мг/г). Тобто, від матеріалу відокремились іонізовані, ймовірно, вуглеводневі фрагменти.

## Зберігання водню

Зразок 3 було піддано ще жорсткішій обробці з параметрами плазми  $T_e = 4,7 \cdot 10^5$  К,  $N_e = 2 \cdot 10^{19}$ . Відразу після включення плазми ( $t = 135$  хв) спостерігалось інтенсивне зменшення маси зразка, яке продовжувалось протягом всієї експозиції матеріалу у водневій плазмі, аж до  $t = 400$  хв. За цей час маса зразка суттєво зменшилась:  $\Delta m = -365$  мг/г. Після виключення розряду і витримки зразка 3 в реакторі при тиску водню  $P = 13$  Па до  $t = 465$  хв його маса не змінилась.

Композитний матеріал (зразок 4) являє собою анодно окисдований титан, на поверхні якого знаходяться шаруваті вуглецеві структури. Режим обробки цього зразка був таким же, як для суто вуглецевого зразка 1 з параметрами плазми  $T_e = 1 \cdot 10^5$  К,  $N_e = 3,6 \cdot 10^{17}$ . Спостерігалось початкове зменшення маси зразка ( $\Delta m = -3$  мг/г) в період часу від  $t = 170$  хв до  $t = 215$  хв. При першій стадії плазмового процесу втрата маси зразка  $\Delta m = -95$  мг/г. Тип і механізм реакцій можна вважати тотожними для цих двох зразків.

Подальше перебування зразка 4 в плазмі протягом періоду від  $t = 170$  хв до  $t = 300$  хв призводить до збільшення його маси  $\Delta m = +9$  мг/г. Цей приріст маси вірогідно зумовлено такими процесами, як зв'язування водню вуглецевими шаруватими структурами, а також поглинанням атомів водню  $H^0$  і протонів  $H^+$  металевим титаном, який входить до складу композиту. В умовах експерименту не було можливості розділити ці два процеси. Передбачається це зробити в подальших дослідженнях.

Таким чином встановлено, що синтезовані на поверхні окисдованого титану вуглецеві структури при температурі 293 К сорбують молекулярний водень, але набагато активніше реагують з атомарним воднем і протонами в умовах низькотемпературної водневої плазми. Продукти взаємодії є леткими й здатними до іонізації плазмою. Кінетика процесу суттєво залежить від енергетики обробки: температури і концентрації електронів у водневій плазмі.

## Синтез і дослідження піролітичних матеріалів

За прототип металу, що добре утримує водень, вибрано нікель Ренея, інакше «скелетний нікель». Це твердий мікрокристалічний пористий нікелевий каталізатор, що використовується в багатьох хіміко-технологічних процесах. Являє собою сірий високодисперсний порошок (розмір часток 400-800 нм), насичений воднем (до 33 ат.%), пірофорний, тобто самозаймається на повітрі при кімнатній температурі [17]. Одержують нікель Ренея шляхом сплавлення при  $1200^\circ$  С нікелю з алюмінієм й

## ***Зберігання водню***

подальшим видаленням алюмінію за допомогою водного розчину NaOH. У водневій енергетиці нікель Ренея не використовується.

На відміну від технології одержання нікелю Ренея нами запропоновано інший підхід для одержання придатних до акумулювання водню дисперсних металів, а саме – піролітичний термоліз солей металів з аніонами органічних кислот. Піроліз оксалату кобальту(II) і каприлату кобальту(II) у полум'ї пальника Бунзена проводили протягом 30÷45 хв. В результаті піролізу речовина рожевого кольору перетворюється на чорний матеріал, який більшою мірою складається з пірофорного кобальту. Піроліз оксалату заліза(II) жовтого кольору і каприлату нікелю(II) зеленого кольору проводили протягом 10 хв. Одержано зразки чорних матеріалів, що склались переважно з пірофорного заліза і пірофорного нікелю. Домішками у зразках був аморфний вуглець. Одержані матеріали були досліджені на сорбцію водню при підвищеному тиску та температурі. Експерименти проводились за такою загальною методикою.

### Для зразку піролітичного матеріалу на основі каприлату кобальту (CoC8):

Перший цикл сорбції водню. Активація зразку піролізованого каприлату кобальту проводилась у вакуумі при 300°C протягом 45 хв. Гідрування системи відбувалось також при 300°C. За ~ 3 години матеріал поглинає 90 см<sup>3</sup> водню (0.8 мас.%). При охолодженні до кімнатної температури поглинання не відбувається. Розклад системи відбувався при температурі 300°C, вихідному тиску 1 атм - виділення водню відсутнє.

Другий цикл. Проводився аналогічно, з активацією при температурі 300°C протягом 30 хв. За 2 год матеріал абсорбував 17 см<sup>3</sup> водню. При охолодженні поглинання також відсутнє.

### Для зразку піролітичного матеріалу на основі оксалату кобальту (CoOx):

Перший цикл сорбції водню. Активація зразку піролізованого оксалату кобальту проводилась у вакуумі при 300°C протягом 45 хв. Гідрування системи відбувалось при 300°C. За 3.5 години матеріал поглинає 125.5 см<sup>3</sup> водню. При охолодженні поглинається ще 9.7 см<sup>3</sup> водню. Загальна ємність становить 135.2 см<sup>3</sup> водню, або 1.19 мас.%. Розклад системи відбувався аналогічно, при температурі 300°C, вихідному тиску 1 атм. При цьому виділення водню не відбувається.

Другий цикл. Проводився без активації при 300°C. За 3 год матеріал абсорбував 28 см<sup>3</sup> водню. При охолодженні зразок поглинав ще 31.4 см<sup>3</sup> водню. Таким чином, загальна ємність становила 59.5 см<sup>3</sup> водню, або 0.53 мас.%.

Результати цих вимірювань наведені на рис.3.

## Зберігання водню

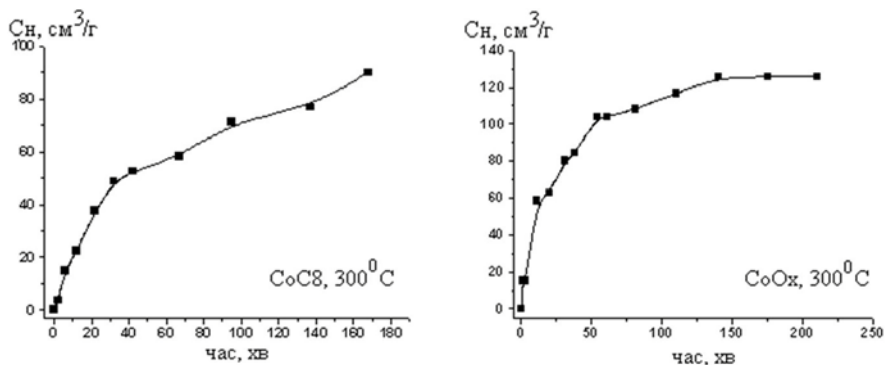


Рис. 3. Графіки адсорбції водню композитних систем з дисперсіями кобальту отриманими виходячи з каприлату та оксалату кобальту, відповідно

### Для зразку піролітичного матеріалу на основі оксалату заліза

Дослід 1. Режим насичення: активація у вакуумі при температурі 300°C протягом 45 хв; охолодження під вакуумом до кімнатної температури (17°C); напуск водню до тиску 50 атм і насичення при кімнатній температурі. Загальна тривалість насичення – 21 год. За цей час матеріалом поглинуто 107.8 см<sup>3</sup>/г водню.

Дослід 2. Режим насичення: активація у вакуумі при температурі 300°C протягом 50 хв; напуск водню до тиску 50 атм і насичення при 300°C. Загальна тривалість насичення – 5 год. За цей час матеріалом поглинуто 143.6 см<sup>3</sup>/г водню. При охолодженні матеріалу до кімнатної температури (18°C), поглинання водню не відбувалось.

Дослід 3. Цикл 1. Режим насичення: активація у вакуумі при температурі 300°C протягом 102 хв; напуск водню до тиску 50 атм і насичення при 300°C. Загальна тривалість насичення – 3 год. За цей час матеріалом поглинуто 103.3 см<sup>3</sup>/г водню. При охолодженні до кімнатної температури (18°C), матеріалом поглинуто 17 см<sup>3</sup>/г водню. Загальна ємність становила 120.3 см<sup>3</sup>/г.

Розкладення. Тиск водню в реакторі знижено до 1 атм; реактор із зразком нагріто до 300 °С, при цьому зафіксовано виділення 24 см<sup>3</sup> водню на 1 г матеріалу.

Дослід 3. Цикл 2. Після розкладення, здійсненого в кінці першого циклу насичення, реактор із зразком вакуумовано при температурі 300°C, зразок витримано в динамічному вакуумі при 300°C протягом 45 хв. Далі проведено насичення матеріалу воднем при початковому тиску 50 атм. Протягом 5 год матеріалом поглинуто 161,1 см<sup>3</sup>/г водню. При охолодженні до кімнатної температури (17°C) матеріалом поглинуто 17 см<sup>3</sup>/г водню. Таким чином, загальна ємність становила 178.1 см<sup>3</sup> водню на 1 г матеріалу.

На рис. 4 наведено загальний вигляд кінетичних кривих, що показують перебіг процесу поглинання водню зразками синтезованого матеріалу. Видно, що при

## Зберігання водню

кімнатній температурі досягнуто насичення зразка (дослід 1). При подальшому підвищенні температури експерименту на кінетичних кривих не спостерігається перегину, тобто верхньої межі насичення зразків воднем при температурі 300 °С у наших експериментах не досягнуто.

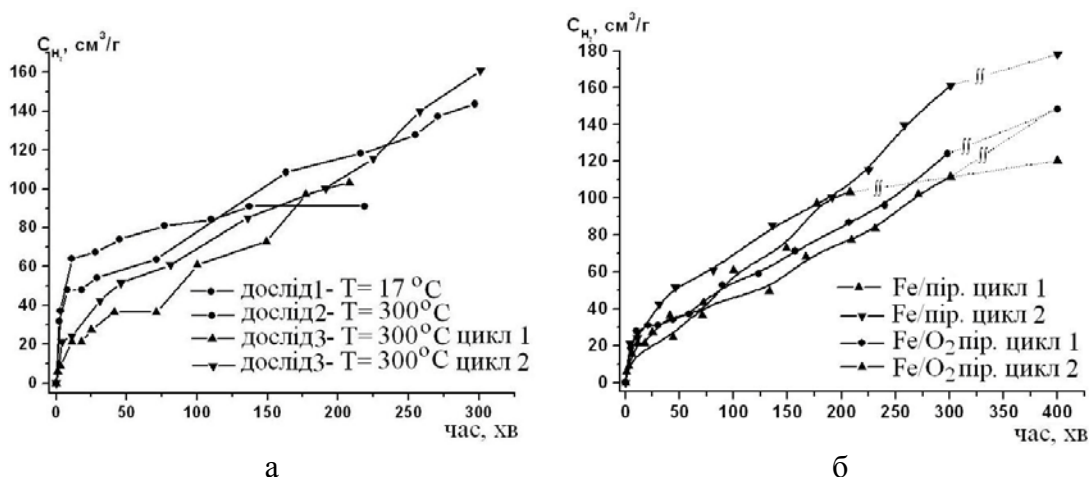


Рис. 4. Кінетика насичення зразків піролітичного заліза воднем у різних режимах (а) та кінетика насичення воднем зразків неокисленого і окисленого піролітичного заліза (б)

В окремих адсорбційних експериментах проаналізовано, як впливає додаткове попереднє окислення піролітичного заліза на показники насичення зразка воднем. На рис.4 (б) показано кінетичні криві поглинання водню в однакових умовах неокисленими й додатково окисленими зразками піролітичного заліза. Видно, що на початковій стадії адсорбції хід кінетичних кривих для всіх матеріалів однаковий, надалі попередньо окислені зразки проявляють себе у взаємодії з воднем досить стабільними, мало залежними від циклу обробки. Зразок неокисленого матеріалу найбільш активно сорбує водень до величини близько 100  $cm^3/g$  ( $\approx 1,0$  мас.%), після чого сорбція суттєво знижується, настає практично повне насичення. Після проведення десорбції поглинутого водню у наступному другому циклі адсорбції ємність зразка суттєво збільшується і досягає величини близько 180  $cm^3/g$ , що становить  $\approx 1,6$  мас.%.

### Для зразку піролітичного матеріалу на основі каприлату нікелю

Режим насичення воднем. Активація у вакуумі при температурі 300 °С протягом 45 хв. Насичення при 300 °С і  $P_{H_2} = 50$  атм. Розкладання при 300 °С, початковому тиску водню 1 атм. Активація у вакуумі при 300 °С протягом 30 хв. Повторне гідрування при 300 °С,  $P_{H_2} = 50$  атм.

У першому циклі гідрування матеріал за 4.6 год поглинув 56.2  $cm^3/g$  і при охолодженні до кімнатної температури додатково поглинув 25.1  $cm^3/g$  водню. Загальна

## **Зберігання водню**

ємність зразка становила 81.3 см<sup>3</sup>/г водню. Після насичення реактор із зразком нагріли до 300°C при тиску водню 1 атм. При цьому виділення водню не спостерігалось. Надалі здійснено активацію зразка у вакуумі при 300°C протягом 30 хв і повторне гідрування при тій же температурі й тиску водню 50 атм.

За період насичення у другому циклі при 300°C матеріал до початку виділення поглинув 25.3 см<sup>3</sup>/г водню. З врахуванням водню, який потім виділився, ємність матеріалу при 300°C становила 11.2 см<sup>3</sup>/г. При охолодженні до кімнатної температури (17°C) зразок поглинув 84.7 см<sup>3</sup>/г водню. Таким чином, загальна ємність матеріалу у другому циклі гідрування становила 95.9 см<sup>3</sup>/г водню ( $\approx 0,9$  мас.%).

### **Визначення водню в плівках різних типів на алюмінії і титані за допомогою електрохімічних методів**

В літературі [18] зустрічаються відомості про можливість застосування електрохімічних методів для визначення наводнювання металів та оцінки каталітичних властивостей щодо реакції виділення водню. Проаналізовано [19] методи вакуумної екстракції, внутрішнього тертя та метод вольт-амперного визначення наводнювання нікелю, на якому було акцентовано увагу.

Для вивчення каталітичних властивостей плівок різного типу на алюмінії та титані використовували електрохімічний метод катодного виділення водню. Електролітом служив 0.1 н розчин сірчаної кислоти. Як робочий електрод використовували пластинки досліджуваних зразків площею 2 см<sup>2</sup>. Виміри проводили в скляній трьохелектродній комірці при кімнатній температурі. Як допоміжний електрод використовували платинову дротину. Всі значення потенціалів приведені відносно хлор-срібного електроду порівняння. Досліди проводили на потенціостаті “PC-pro” з використанням методу поляризаційних кривих.

Кінетичні параметри перенапруги виділення водню знаходили за рівнянням Тафеля [20]:

$$E = a + b \lg j, \quad (1)$$

в якому коефіцієнти  $a$  та  $b$  для катодного процесу визначаються за наведеними формулами:

$$a = [2.3RT/\alpha zF] \lg j_0, \quad (2)$$

$$b = -2.3RT/\alpha zF, \quad (3)$$

де  $j_0$  – густина струму обміну (А·см<sup>-2</sup>),  $z$  – число електронів,  $\alpha$  – коефіцієнт переносу заряду, інші величини – загальноприйняті.

Тафелівський нахил ( $b$ ) знаходили графічним методом по величині тангенсу



## Зберігання водню

кута нахилу прямої, побудованої в напівлогарифмічних координатах:  $\lg j - E$ . Величина  $b$  характеризує механізм електродної реакції, яка може протікати по різному, залежно від матеріалу електроду та умов електролізу. Реакція катодного виділення водню відноситься до складних багатостадійних процесів. В основному, з кислих електролітів катодне виділення водню проходить за рахунок розряду іонів гідроксонію [21]:



а відведення  $\text{H}_{\text{адс}}$  проходить через стадію електрохімічної десорбції (реакція Гейровського):



Однак, залежно від природи металу, величини зв'язку адсорбованого водню з металом і від поляризації електроду катодне виділення водню може проходити й за іншими механізмами [10].

В межах даної роботи являли певний інтерес дослідження двох типів електродних матеріалів, а саме: на основі алюмінію, легованого 1 % нікелю, де очікували виявити каталітичні властивості щодо виділення водню, та на основі титану з вуглецевими мікрровключеннями в поверхневому оксидному шарі.

Для вимірювань окрім алюмінію легованого 1 % нікелю використовували також пластинки алюмінію з катодною і анодною поверхневими плівками. Експериментальні катодні криві виділення водню зображені на рис.5, а основні кінетичні характеристики цього процесу приведені в табл.3.

**Таблиця 3. Величини катодних тафелевих нахилів й густин струму при потенціалі  $E=-0,90$  В для реакції виділення водню з 0,1н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на Al з 1 % Ni з плівками різного типу**

Тип плівки	Тафелівський нахил, $b_k$	$j_k, \text{A}\cdot\text{см}^{-1}$ при $E=-0,90$ В
Чистий алюміній	0.120	3.60
Катодна плівка	0.132	2.98
Анодна плівка	0.143	1.89

Одержані дані свідчать, що значення  $b_k$ , котрі розраховані як тангенс кута нахилу напівлогарифмічних поляризаційних ( $\lg j - E$ ) кривих, лежать в інтервалі від 0.120 до 0.143 В, тому процеси виділення водню в даному випадку вірогідно проходять за одним механізмом. В кислому середовищі сповільненою реакцією, яка визначає механізм, може бути електрохімічна десорбція, що описується рівнянням (4).

## Зберігання водню

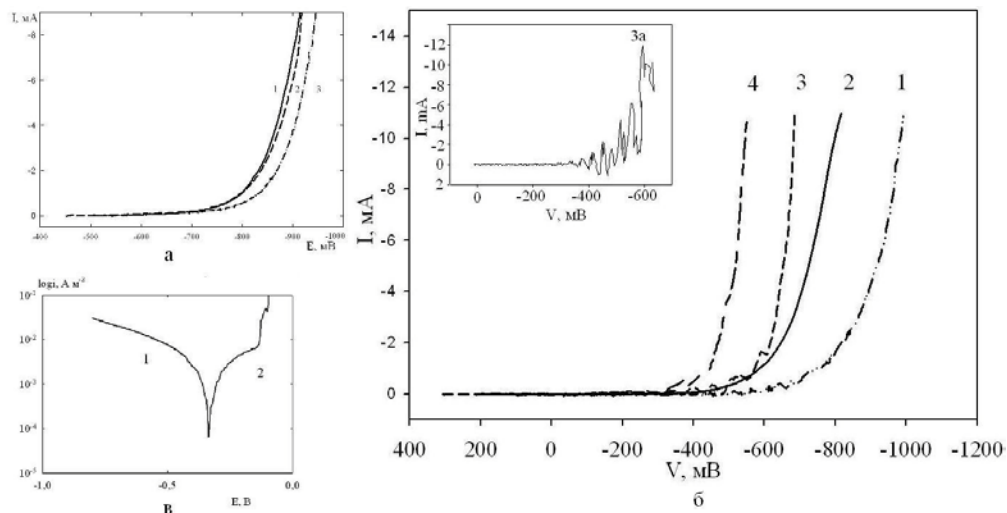


Рис. 5. (а) вольт-амперні криві виділення водню в 0,1 н  $H_2SO_4$  на алюмінії з 1 % Ni без плівки (крива 1) та із оксидними плівками: катодною (крива 2), анодною (крива 3); (б) вольт-амперні криві виділення водню в 0.1 н  $H_2SO_4$  на титані без плівки (2) і з плівками: 1- катодного типу, 3, 3а - анодного типу з включеннями вуглецю, 4- оксидного типу; (в) катодна (1) і анодна (2) криві для алюмінію легованого 1 % Ni з катодно наводненою плівкою. Значення потенціалу наведені відносно водневого електроду

З рис.5(а) видно, що на алюмінії з сформованими катодною та анодною плівками виділення водню в незначній мірі ускладнюється, сповільнюється швидкість електрохімічного процесу та збільшується величина тафелівського кута нахилу поляризаційних кривих, що вказує на відсутність електрокаталітичного ефекту по відношенню до реакції виділення водню в кислому середовищі. Це може бути пов'язано з наявністю на поверхні алюмінію пористих плівок, де протікання катодного струму затрудняється через омичний опір розчину в цих порах. Можливо також, що сформовані в порах наночастки нікелю виявились частково, або повністю заблокованими бульбашками газу. Отримані результати співпадають з висновками, зробленими у випробуваннях даних алюмінієвих матеріалів на корозійну стійкість, в яких було показано, що найбільш стійким виявився зразок з анодно сформованою плівкою [22].

Для вивчення катодного процесу виділення водню на титані з плівками катодного та анодного типів, а також з мікрровключеннями вуглецю і чистого титану без сформованої плівки використовували таку ж методику експерименту як і для алюмінієвих матеріалів. Експериментальні катодні криві виділення водню зображені на рис. 5(б), а основні кінетичні характеристики цього процесу приведені в табл. 4.

## Зберігання водню

Таблиця 4. Величини катодних тафелевих нахилів  $b_k$  та перенапруги виділення водню з 0.1 н  $H_2SO_4$  на титані без плівки та з плівками різного типу

Зразок	Тафелівський нахил $b_k$ , мВ	Потенціал $E$ , мВ при $I = 6$ мА
Катодна плівка	225	935
Чистий титан	193	740
Анодна плівка з мікровключеннями вуглецю	115	663
Оксидна плівка	113	522

На рис. 5(б) видно, що найбільша перенапруга виділення водню з кислого електроліту на зразках з титану спостерігається при наявності плівки катодного типу (крива 1), це вірогідно вказує на те, що така плівка є рівномірною і має малі пори, які поступово розкриваються. Крива 2 відповідає зразку з чистого титану, на його поверхні є природна тонка оксидна плівка, виділення водню на якій протікає в інтервалі  $-600 \div -800$  мВ.

Криві 3 і 4 відповідають зразкам титану з електрохімічно сформованими анодними плівками, на одній з яких є мікровключеннями вуглецю (крива 3). Менше значення перенапруги виділення водню на кривій 3 вказує на те, що вуглецеві мікровключення допомагають зменшити або закрити пори в отриманих плівках в порівнянні з такими без включень вуглецю.

В ході експерименту було досліджено також зразок з більшими за розміром кластерними включеннями вуглецю. На вставці на рис. 5(б) приведена катодна крива 3а виділення водню для такої плівки. Висока напруженість отриманої кривої свідчить про неоднорідність плівки, пори відкриваються не поступово, а амплітуда коливань струмових значень вказує на слабку (неоднорідну) провідність в цих порах. Характерно, що така крива при умові, якби її розмістили на основному рисунку 5(б), зайняла б місце між кривими 4 та 3. Видно також, що всі криві можна поділити на дві групи за величиною їх кута нахилу: 1 та 2 мають високий кут нахилу (225, 193 мВ), а 3 та 4 – невисокий (115, 113 мВ), що свідчить про різні механізми виділення водню.

Отже, перенапруга катодного виділення водню із кислого електроліту на зразках титану залежить від типу плівки. За цим показником одержані плівки можна розташувати в такій послідовності. Найбільш рівномірною, ненапруженою, з найменшими порами є плівка, отримана катодним методом. Наступною за нею буде природна плівка на чистому титані. Далі в порядку зменшення стійкості плівки знаходяться плівки анодного типу з мікровключеннями. Останньою в ряду буде оксидна плівка, яка має найменші захисні властивості та найбільші пори, куди швидко потрапляє електроліт.

## Зберігання водню

За допомогою методу вольт-амперних кривих можна якісно охарактеризувати динаміку водню в електродній системі. Між катодною і анодною кривими є певний інтервал потенціалів, який залежить насамперед від природи матеріалу. При знятті анодної кривої попередньо наводненого зразка фіксується пік, що відповідає окисленню сорбованого водню. На рис. 5(в) представлено напівлогарифмічну вольт-амперну залежність для катодної плівки на легованому 1% нікелю алюмінії, яка попередньо була наводнена. На анодній кривій (2) присутній пік, який відповідає анодному окисленню водню. На рис. 5(в) цей пік знаходиться при потенціалі  $-0.135$  В, величина густини струму якого дорівнює  $i_p = 1.016$  А·м<sup>-2</sup>. При анодній поляризації під час окислення водню концентрація його у верхньому шарі зменшується, виникає градієнт концентрації, який зумовлює нестационарну дифузію водню до поверхні електроду. Коефіцієнт дифузії  $D$  атомів водню знаходили за рівнянням (6) для величини піку електродного процесу, що проходить з дифузійним контролем [23] :

$$i_p = 0.446 \frac{(nF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} AD^{1/2} v^{1/2} c_H, \quad (6)$$

де  $i_p$  – струм піку, А·м<sup>-2</sup>;  $v$  – швидкість розгортки потенціалу (1мВ·с<sup>-1</sup>);  $A$  – площа електроду, м<sup>2</sup>;  $D$  – коефіцієнт дифузії, м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>;  $c_H$  – концентрація водню, моль·л<sup>-1</sup>. Коефіцієнт дифузії водню для алюмінію з катодно наводненою плівкою, леговою 1% нікелю становить  $D_H = 1.41 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>.

Отже, методом вольт-амперних кривих досліджено наводнення ряду алюмінієвих плівок. Встановлено, що катодно сформована плівка на Al з нановключеннями Ni сорбує водень, це доведено наявністю піку на вольт-амперній кривій при анодній поляризації. Алюміній з анодно сформованою плівкою та включенням 1% Ni майже не сорбує водень, а алюміній без оксидної плівки не містить водню взагалі, що можна пояснити різною пористістю плівок. Нановключення Ni не виявили каталітичного ефекту в реакції виділення водню з кислого середовища.

\* \* \*

З широкого кола описаних в літературі й низки синтезованих нами вуглець-металовмісних матеріалів для обговорення в даній роботі було вибрано два види фактично композитів метал / оксид металу / вуглець. Це одержані електрохімічним методом вуглецеві структури на поверхні окисованого металу вентиляційної групи та одержані термолізом органічних сполук пірофорні метали (Fe, Co, Ni) з домішками аморфного вуглецю. В першій групі матеріалів оксид металу являє собою об'ємний пористий шар – матрицю для фрактальних вуглецевих утворень, а в другій групі –

## Зберігання водню

тонкий прошарок на зовнішній поверхні пористих металевих зерен. В обох випадках – це діелектричний бар'єр між двома провідниками, який зумовить локальну неоднорідність напруженості прикладеного електромагнітного поля. Цей ефект передбачається використати при створенні експериментальної воденьоакумуючої системи в подальших дослідженнях.

На завершеному етапі досліджень встановлено, що при кімнатній температурі, тиску водню 50 атм протягом 96 год зразок композиту C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al сорбує близько 0,7 мг водню на 1 см<sup>2</sup> поверхні. Для порівняння – в цих самих умовах сорбція водню на поверхні композиту Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al становила 0,45 мг/см<sup>2</sup>.

Показано, що синтезовані на поверхні окисованого Ті графеноподібні вуглецеві структури при кімнатній температурі сорбують молекулярний водень, але набагато активніше реагують з атомарним воднем і протонами в умовах низькотемпературної водневої плазми, утворюючи леткі здатні до іонізації продукти.

Для піролітичних матеріалів більш придатним є режим гідрування при температурі 300°C, тиску водню 50 атм. З'ясовано, що поглинання водню піролітичними матеріалами становить, в середньому, 1 ÷ 1,5 мас.%. Зокрема, матеріали на основі нікелю поглинають ≈ 0,9 мас.% водню, на основі кобальту 0,8 ÷ 1,19 мас.%, залежно від типу вихідної органічної сполуки. Вуглець-Fe-вмісні матеріали сорбують ≈ 1 мас.% водню, а у повторному цикліб мас.%. Спостережена тенденція до збільшення сорбції є позитивною, вказує на стабільність матеріалів і шляхи поліпшення їх експлуатаційних властивостей. Характерно, що показники адсорбції водню в піролітичних матеріалах близькі до відповідних показників для вуглецевих нанотрубок й фулеренів, однак досліджені в даній роботі матеріали є набагато дешевшими і доступнішими, аніж вказані алотропні форми вуглецю.

Доведено доцільність використання вольт-амперних вимірювань для характеристики здатності електродних матеріалів до виділення й утримування водню у поверхневому шарі, оцінки енергетики електрокаталітичних і дифузійних процесів. Зокрема показано, що водень сорбується на поверхні катодно сформованої плівки на алюмінії з нановключеннями Ni, коефіцієнт дифузії водню в цій плівці  $D_H = 1.41 \cdot 10^6 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Проаналізовано, як перенапряга катодного виділення водню із кислого електроліту на зразках титанових матеріалів залежить від типу оксидної плівки.

В перспективі подальші зусилля необхідно спрямувати на теоретичні й експериментальні дослідження фізико-хімічних процесів, що проходять при взаємодії молекулярного, атомарного й іонізованого водню з вуглець-металовмісними матеріалами, з'ясування ролі структурних і розмірних факторів у стабілізації фаз хемосорбованого водню в композитних системах, вивчення кінетики виділення

## **Зберігання водню**

молекулярного водню та його сполук.

Для поліпшення сорбційних характеристик піролітичних матеріалів доцільно здійснити їх формування на неорганічних носіях з високорозвиненою поверхнею.

Потрібно провести систематичні дослідження корозійної поведінки розроблених матеріалів, яку можна модифікувати введенням певних домішок в твердий сорбент або контактне середовище.

Заслужують на особливу увагу питання електрохімічного контролю процесів сорбції дифузії, виділення водню в пористих оксидних шарах металів з вуглецевими включеннями.

Логічним завершенням даного циклу досліджень має стати модельна воденьоакумуюча композитна система.

### **Подяка**

Автори висловлюють подяку колегам з Інституту проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича НАН України к.х.н. Т.В.Хомко і к.х.н. А.О.Чеховському за висококваліфіковані дослідження характеристик взаємодії з воднем розроблених матеріалів.

### **Перелік посилань**

1. Нечаев Ю.С., Алексеева О.К. Методологический, прикладной и термодинамический аспекты сорбции водорода графитом и родственными углеродными наноструктурами. Успехи химии 2004; 73(12):1308-1337.
2. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур. Успехи физических наук 2004; 11: 174-
3. Богданов А.А. О предельной физической адсорбции водорода в углеродных материалах. Журнал технической физики 2005; 75(5): 139-142.
4. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. Рос. хим. журн. 2006; L(6): 5-
5. Broom D. Hydrogen Storage Materials and the Characterisation of their Hydrogen Sorption Properties 2009; <http://www.scitopics.com>
6. <http://www.nanowerk.com///sid=6840.php>
7. Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Постовалова Г.Г., Рогинская Ю.Е. Бистабильность и адсорбционный отклик на водород наноструктурированных пленок на основе смешанных оксидов олова и титана. Письма в ЖТФ 1998; 24 (5): 11-16.

## **Зберігання водню**

8. Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Федотов А.А. Адсорбция газов на полупроводниковых оксидах: изменение работы выхода. Письма в ЖТФ 2004; 30 (17): 39-44.
9. Колбасов Г.Я., Волков С.В., Краснов Ю.С., Фоманюк С.С. Оптический сенсор водорода на основе оксида вольфрама. Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. 2008; 4: 27- 32
10. Миначев Х.М., Харламов В.В., Мирзабекова Н.В., Мусагалиева А.А. Исследование адсорбции водорода на цеолитах хроматографическим методом. Журн. физ. химии 2004; 78 (12): 2222-2227.
11. Борисевич Ю.П. Способ длительного хранения водорода. Патент РФ RU2048435; 1992: <http://www.ntpo.com/patents>.
12. Борисевич Ю.П. Способ хранения водорода. Патент РФ RU2125537; 1996: <http://www.ntpo.com/patents>.
13. Борисевич Ю.П., Щербаков Д.А. Способ хранения водорода в жестких условиях. Патент РФ RU2190571; 1999: <http://www.ntpo.com/patents>.
14. Огенко В.М., Лысюк Л.С., Волков С.В., Шпак А.П. Спосіб отримання вуглецевого наноструктурного матеріалу. Патент України 67269; 2004: БИ 6.
15. Ogenko V.M., Lysyuk L.S., Naboka O.V. et al. Investigation of Carbon Nanocomposites on Oxidized Surface of Valve Metals. DEHEMA First International Conference on Materials for Energy 2010, July 4-8, 2010 Karlsruhe, Germany
16. Чеховский А.А. Влияние параметров плазмы аргона, водорода, кислорода и воздуха на свойства углеродных волокон и композитов на их основе. Современные проблемы физического материаловедения. Труды ИПМ НАН Украины. Киев 2002;; 58-70.
17. Реми Г. Курс неорганической химии. 1974; 2: 703.
18. Сирота Д.С., Пчельников А.П. Защита металлов 2004; 40 (1): 47-54.
19. Гаврилова Н.В., Шалимов Ю.Н., Харченко Е.Л. Перспективы использования водорода в энергетике. Электротехнические комплексы с системы управления; [www.v-itc.ru/electrotech](http://www.v-itc.ru/electrotech).
20. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. 2008; 360.
21. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. 1975; 360–364.
22. Лысюк Л.С., Огенко В.М., Волков С.В., Дзязько Ю.С. Вольтамперометрія та спектри імпедансу окисованого алюмінію, електрохімічно модифікованого наночастками нікелю. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Харків. 2008; 16: 65–68.

## ***Зберігання водню***

23. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. 1983; 191.



## **2.2. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ НА ОСНОВІ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК**

Вирішення проблеми створення нових твердих матеріалів, здатних оборотно зв'язувати значні кількості водню, є принциповим для розвитку водневої енергетики. Розрахунки свідчать, що використання сорбентів молекулярного водню в різних пристроях, зокрема, двигунах внутрішнього згоряння стає економічно вигідним за умови, що їх сорбційна ємність буде складати не менше як 60 мг Н<sub>2</sub>/г або 45 г Н<sub>2</sub>/л [1], однак робочі характеристики класичних сорбентів водню (цеолітів та вуглецевих матеріалів різної природи) поки що не досягають необхідних величин [2,3]. Проведені останнім часом дослідження показали, що перспективними матеріалами для зв'язування і зберігання водню є так звані метал-органічні каркаси (МОК) – пористі кристалічні сполуки іонної або координаційно-полімерної природи, побудовані на основі комплексів перехідних металів [4-8].

В низці досліджень було встановлено здатність сорбентів такого типу поглинати до 7,5 вагових відсотків водню, що відповідає об'ємній густині сорбції порядку 30 – 32 г Н<sub>2</sub>/л [9,10], тобто досягаються величини, близьких до бажаних. Крім того, для деяких сполук даного типу характерна висока селективність адсорбції водню порівняно з іншими газами (N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>), що може бути надзвичайно важливим в процесах очистки водню для паливних елементів [11]. Теоретичні дослідження засвідчили, що існує низка параметрів, які дозволяють покращити ефективність сорбції водню і полягають в варіюванні просторової та хімічної будови складових координаційних матеріалів. До них відносяться: площа поверхні пор та їх вільний об'єм [12-14], природа органічного містка між іонами металу в решітці [15,16] та природа іона металу і наявність в його координаційній сфері вакантних положень для зв'язування водню [17-20].

Однак, не дивлячись на наявність численних публікацій, подальший прогрес в цьому напрямку суттєво обмежується тим, що отримані результати відносяться до сорбентів, які відрізняються практично за всіма принциповими параметрами (будова

## **Зберігання водню**

кристалічних ґраток, природа іонів металів, хімічна природа і просторова будова органічних лігандів та місткових груп). Така особливість перешкоджає проведенню цілеспрямованого пошуку нових перспективних матеріалів, оскільки не дозволяє однозначно встановити чинники, що є найбільш суттєвими для зв'язування молекулярного водню. Враховуючи це, надзвичайно актуальним наразі стає розробка підходів до отримання сорбентів схожої (в ідеалі, ідентичної) кристалічної будови, які б, однак, дозволяли цілеспрямовано змінювати хімічну природу складових. Дослідження сорбційних властивостей таких матеріалів дозволило б встановити тонкі ефекти впливу структурних факторів і краще зрозуміти природу процесів, що перебігають при сорбції водню.

З'ясуванню цього питання і присвячена дана робота, в якій отримані нові МОК на основі азамacroциклічних комплексів нікелю(II) та аніонів дифенілдикарбоксилату, встановлена їх кристалічна будова та проведено систематичне вивчення їх сорбційних властивостей.

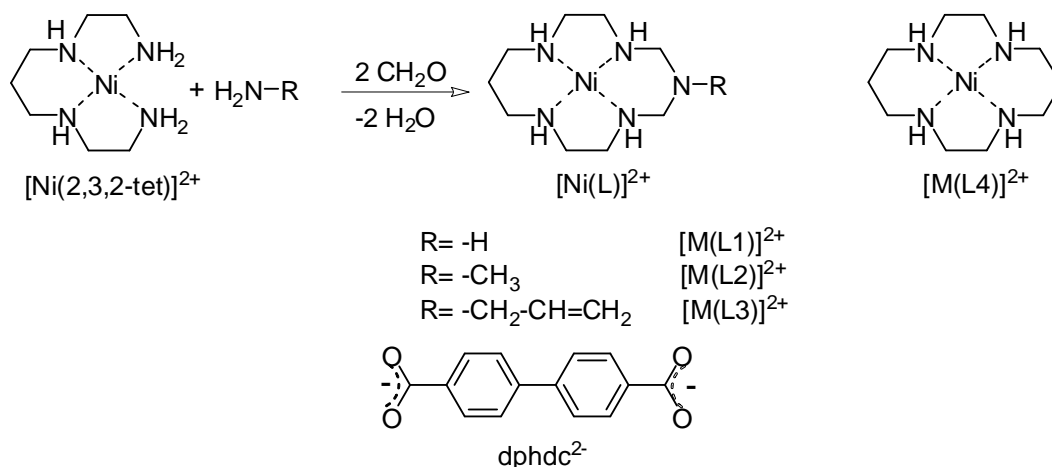
### **Синтез МОК, що містять macroциклічні комплекси нікелю(II)**

Як відзначалось вище, найбільш коректним підходом до з'ясування питання про вплив факторів, пов'язаних з природою складових кристалічних ґраток МОК, на їх сорбційні властивості по відношенню до водню є такий, коли сполуки, що вивчаються, характеризуються максимально схожою кристалічною будовою. Враховуючи це, як об'єкти дослідження даній роботі, були використані азамacroциклічні комплекси нікелю, які виступали катіонною складовою МОК. Такий вибір визначався високою термодинамічною стабільністю даних сполук, що робила неможливою їх дисоціацію в процесах утворення супрамолекулярних структур, та зручними препаративними підходами, які дозволяють в широких межах варіювати природу замісників в macroциклах. Як аніонна складова МОК був використаний 4,4'-дифенілдикарбоксилат ( $\text{dphdc}^{2-}$ ). Даний дианіон характеризується значними лінійними розмірами (відстань між карбоксильними атомами кисню близько 11,3 Å), що підвищує вірогідність утворення пористих кристалічних ґраток, і при утворенні координаційних полімерів здатен виступати як біс-монодентатний  $\mu^2$ -містковий ліганд між іонами металу.

Для отримання перхлоратних солей macroциклічних комплексів нікелю(II), що містять замісники, які відрізняються своїми розмірами та хімічною природою (і, тим самим, можливими типами взаємодій з адсорбатом), був використаний розроблений нами підхід, що полягає в темплатній конденсації комплексу нециклічного тетрааміну 2,3,2-tet (1,9-діаміно-3,7-діазанонан) з формальдегідом та аміаком або відповідними

## Зберігання водню

заміщеними первинними амінами (метиламін, аліламін) [21,22].



Загальна методика синтезу комплексів складу  $[\text{ML}](\text{ClO}_4)_2$  була наступною. Суміш, що містила  $[\text{Ni}(\text{tet})](\text{ClO}_4)_2$  (2,4 ммоль), відповідний амін (2,4 ммоль), 30% водний розчин формальдегіду (1,0 мл, 13,3 ммоль) та 0,2 мл триетиламіну в 30 мл метанолу, кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 24 годин. Після фільтрування реакційної суміші жовті осаді комплексів, що випали при витримуванні розчинів в холодильнику, були відфільтровані, перекристалізовані з суміші ацетонітрил/етанол (1/1 за об'ємом) і висушені у вакуум-ексикаторі. Виходи макроциклічних комплексів в залежності від будови первинного аміну складають 15 – 65% в розрахунку на нікель. Аналітичні дані та ІЧ спектральні характеристики отриманих сполук повністю узгоджуються з їх складом.

Пористі МОК на основі макроциклічних комплексів були отримані шляхом взаємодії еквімолярних кількостей відповідних перхлоратних солей, розчинених в диметилформаміді (ДМФ), з водними розчинами дифенілдикарбоксилату натрію у воді при співвідношенні ДМФ/ $\text{H}_2\text{O}$  1:1 за об'ємом. При стоянні на протязі кількох днів утворювались кристалічні осаді рожевого кольору, які були відфільтровані, промиті етанолом, диетиловим ефіром і висушені на повітрі (виходи від 20 до 55%). Для розширення асортименту сполук з різними структурними характеристиками за аналогічною методикою був отриманий також дифенілдикарбоксилатний комплекс нікелю(II) з тетраазамакроциклічним лігандом L4, який не містить замісників в макрокільці (L4=1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан). Згідно даних хімічного аналізу всі отримані сполуки є кристалогідратами і їх склад відповідає формулам  $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{dphdc}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (для  $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{NiO}_7$  розраховано/знайдено (%): С 49,84/49,9; N 12,64/12,8; H 6,73/6,6),  $\text{Ni}(\text{L}_2)(\text{dphdc}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (для  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{NiO}_7$  розраховано/знайдено (%): С 50,72/50,6; N 12,32/12,1; H 6,92/6,8),  $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{dphdc}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (для  $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{NiO}_8$  розраховано/знайдено (%): С 51,00/51,3; N 11,44/11,4; H 7,08/6,8) та  $\text{Ni}(\text{L}_4)(\text{dphdc}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

## Зберігання водню

(для  $C_{24}H_{42}N_4NiO_9$  розраховано/знайдено (%): C 48,92/49,3; N 9,51/9,4; H 7,18/6,7).

Повільним випаровування розведених розчинів карбоксилатних комплексів при кімнатній температурі для двох сполук вдалось отримати монокристалічні зразки, які були досліджені методом рентгеноструктурного аналізу (дифрактометр «Enraf-Nonius CAD-4», МоК-випромінювання з графітовим монохроматором,  $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ).

### Молекулярна та кристалічна будова МОК на основі макроциклічних комплексів нікелю(II)

Коректне пояснення сорбційних властивостей МОК неможливе без відомостей про будову їх кристалічних ґраток. З метою встановлення кристалічної структури сполук було проведено рентгеноструктурне дослідження двох отриманих монокристалічних зразків, а саме,  $\{[Ni(L1)(dphdc)] \cdot 2,55H_2O\}_n$  та  $\{[Ni(L3)(dphdc)] \cdot H_2O\}_n$  (фігурні дужки та індекс n в формулах віддзеркалюють координаційно-полімерну природу даних комплексів (див. нижче)). Отримані результати свідчать, що параметри елементарних комірок кристалічних ґраток обох комплексів є практично ідентичними (табл.1). Доцільно зазначити, що дуже близькими параметрами характеризується описаний в літературі комплекс  $\{[Ni(L4)(dpydc)] \cdot 5H_2O\}_n$  ( $dpydc^{2-}$ =дианіон 2,2'-біпіридил-5,5'-дикарбонової кислоти), побудований з використанням структурно еквівалентного до  $dphdc^{2-}$  карбоксилатного містка [23]. Враховуючи те, що при практично ідентичній кристалічній будові хімічна природа складових сполук  $\{[Ni(L1)(dphdc)] \cdot 2,55H_2O\}_n$ ,  $\{[Ni(L3)(dphdc)] \cdot H_2O\}_n$  та  $\{[Ni(L4)(dpydc)] \cdot 5H_2O\}_n$  відрізняється, використання терміну “ізоструктурність” для їх опису є не зовсім коректним, і в подальшому викладені він буде використовуватись лише як характеристика подібності параметрів елементарних комірок.

Таблиця 1. Експериментальні дані рентгеноструктурних досліджень

Параметр	$\{[Ni(L1)(dphdc)] \cdot 2,55H_2O\}_n$	$\{[Ni(L3)(dphdc)] \cdot H_2O\}_n$
Формула	$C_{23}H_{36,1}N_5NiO_{6,55}$	$C_{26}H_{37}N_5NiO_5$
Формульна маса, Д	546,12	558,30
Температура, К	293(2)	100(2)
Кристалічна система	тригональна	тригональна
Просторова група	R(-)3	R(-)3
a, Å	26,435(5)	26,1904(8)
b, Å	26,435(5)	26,1904(8)
c, Å	11,186(5)	11,3641(4)
$\alpha$ , град.	90	90
$\beta$ , град.	90	90

## Зберігання водню

$\gamma$ , град.	120	120
$V$ , Å <sup>3</sup>	6770(4)	6750,7(4)
$Z$	6	9
$\rho_{\text{розрах.}}$ г/см <sup>3</sup>	1,283	1,236
Всього рефлексів / незалежних рефлексів	5229 / 2707 ( $R_{\text{int}} = 0,0183$ )	59610 / 2648 ( $R_{\text{int}} = 0,0805$ )
Дані/обмеження/параметри	2707 / 0 / 180	2648 / 42 / 212
GOF по $F^2$	1,038	1,095
$R_1$ ; $wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0590; 0,1616	0,0770; 0,2334
$R_1$ ; $wR_2$ (всі дані)	0,0714; 0,1743	0,0957; 0,2485
Максимальні різниці в електронній густині, е/Å <sup>3</sup>	0,436 / -0,416	0,884 / -0,764

Оскільки кристалічна будова комплексів, що розглядаються є схожою, як ілюстрацію на рис.1а наведено вигляд асиметричної одиниці для комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L3})(\text{dphdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ .

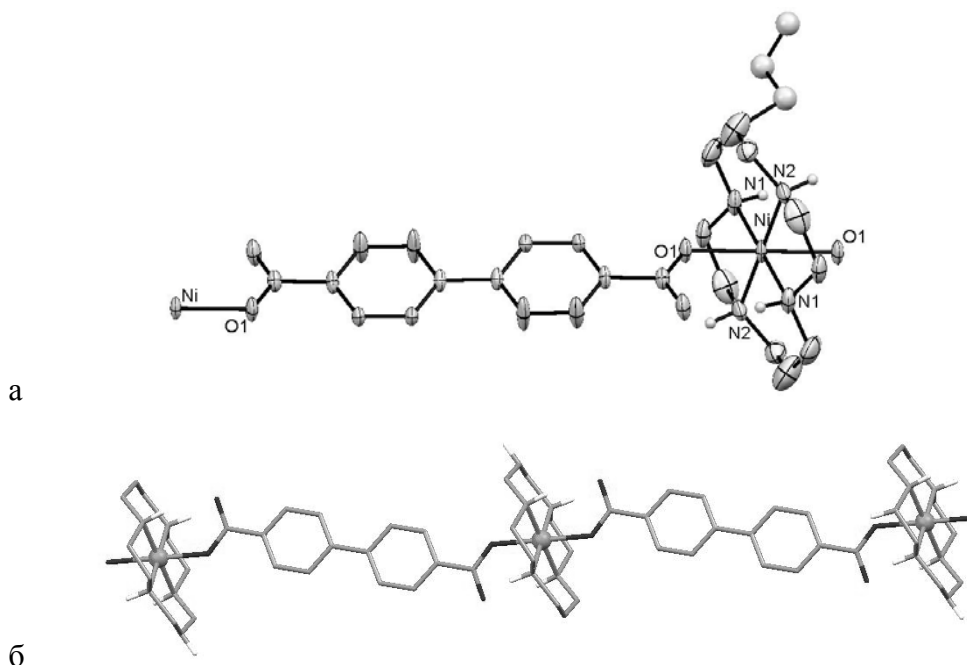


Рис.1. Молекулярна будова комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L3})(\text{dphdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (а) та будова полімерного ланцюжка в кристалічній ґратці  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})] \cdot 2,55\text{H}_2\text{O}\}_n$  (б) (термічні еліпсоїди наведені на рівні 30% вірогідності, атоми водню при атомах вуглецю та кристалізаційні молекули води не показані)

Макроциклічні катіони в комплексах  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})] \cdot 2,55\text{H}_2\text{O}\}_n$  та  $\{[\text{Ni}(\text{L3})(\text{dphdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  є центросиметричними, а тетрадентатні ліганди характеризуються найбільш енергетично вигідною *транс-III* (*R,R,S,S*) конформацією, при якій 6-членні хелатні цикли знаходяться у вигляді крісла, а 5-членні приймають *гош*-конформацію [24]. Для сполуки  $\{[\text{Ni}(\text{L3})(\text{dphdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  характерна розупорядкованість в положеннях алільного замісника, а також розупорядкованість з

## Зберігання водню

точки зору обертання макроциклічного ліганду навколо осі O-Ni-O, остання особливість притаманна також комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\cdot 2,55\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

Координаційні поліедри іона нікелю(II) в даних сполуках є типовим для комплексів з 14-членними макроциклічними лігандами [25] і можуть бути охарактеризовані як аксіально подовжені тетрагональні біпіраміди типу 4N+2O, в яких атоми азоту макроциклів формують екваторіальну площину, а атоми кисню аніонів карбоксилату займають аксіальні положення. Деякі міжатомні відстані та кути, що характеризують координаційне оточення іона металу, наведені в табл.2.

**Таблиця 2. Міжатомні відстані (Å) і кути (°), що характеризують будову координаційних поліедрів іона нікелю(II)**

Параметр	$\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\cdot 2,55\text{H}_2\text{O}\}_n$	$\{[\text{Ni}(\text{L3})(\text{dphdc})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$
Ni-N	2,008(4)	2,057(11)
	2,024(4)	2,040(8)
Ni-O	2,130(2)	2,112(3)
$\angle\text{N-Ni-N}$ (5-членний цикл)	85,5(3)	87,1(3)
$\angle\text{N-Ni-N}$ (6-членний цикл)	94,5(3)	92,9(2)

Дикарбоксилатний ліганд в даних структурах проявляє біс-монодентатну місткову функцію, зв'язуючи два іони металу (рис.1б). Така особливість приводить до утворення лінійних полімерних ланцюжків, тобто дані сполуки за своєю природою є одновимірними координаційними полімерами. Відстань метал...метал в полімерних ланцюжках  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\cdot 2,55\text{H}_2\text{O}\}_n$  та  $\{[\text{Ni}(\text{L3})(\text{dphdc})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  складає 15,71 і 15,59 Å і мало відрізняється від величини 15,56 Å, що спостерігається в  $\{[\text{Ni}(\text{L4})(\text{dpydc})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  [23]. Полімерні ланцюжки в кристалічних ґратках сполук, що розглядаються, перехрещуються під кутом 120° (рис.2а). Це приводить до утворення в решітках одновимірних каналів з діаметром близько 10 Å, орієнтованих вздовж осі *c*. В вихідному кристалогідраті дані канали зайняті молекулами води (рис.2а), видалення яких може приводити до появи у ґратках вакантного простору (рис.2б). Принагідно необхідно відзначити відмінності, що спостерігаються в кристалосольватному складі моно- та полікристалічних зразків. Дещо більша кількість молекул води на формульну одиницю комплексу, яка впливає з даних елементного аналізу останніх, пояснюється, вірогідніше за все, тим, що в силу розупорядкованості не всі наявні в кристалічних ґратках молекули води можуть бути локалізовані методом рентгеноструктурного аналізу.

## Зберігання водню

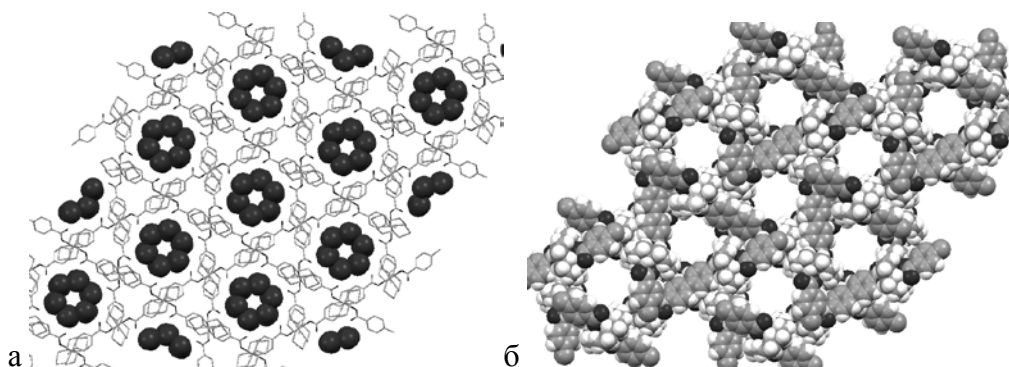


Рис.2. Фрагмент кристалічної ґратки комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\cdot 2,55\text{H}_2\text{O}\}_n$  у вихідному (а) і «десольватованому» (б) стані. Молекули води в (а) та полімерні ланцюжки в (б) показані у вигляді сфер ван-дер-ваальсових радіусів

Для кількісної оцінки потенційно вакантного простору в кристалічних ґратках досліджених сполук були проведені розрахунки за програмою PLATON. Їх суть полягає у видаленні з кристалографічного файлу координат кристалосольватних молекул і розрахунку після цього об'єму у ґратці, доступного для входження молекул розчинника. Зрозуміло, що такий підхід ґрунтується на припущенні, що кристалічні ґратки не буде змінюватись в процесах реальної десольватації, що далеко не завжди має місце, однак даний наближення широко використовується при дослідженні пористих матеріалів на основі координаційних сполук і в багатьох випадках допомагає пояснити сорбційні властивості цих матеріалів.

Проведені розрахунки засвідчили, що комплекси нікелю(II), побудовані на основі  $\text{dphdc}^{2-}$ , характеризуються досить високими значеннями потенційного вакантного простору  $V$ . Зокрема, для сполуки  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\}_n$  він складає  $1950 \text{ \AA}^3$  (29% від об'єму елементарної комірки), що перевищує відповідний параметр для комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L4})(\text{dpydc})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $1860 \text{ \AA}^3$  та 28%, відповідно) [23]. В той же час, величина  $V$  для  $\{[\text{Ni}(\text{L3})(\text{dphdc})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  є майже в два рази меншою ( $1090 \text{ \AA}^3$ , 16%). Така особливість є цілком зрозумілою, враховуючи наявність в макроциклічному ліганді даної сполуки алільного замісника, що займає певний об'єм в каналах.

Суттєві аналогії в будові макроциклічних комплексів нікелю(II) з лігандами L1, L2 і L4 та аніонами  $\text{dphdc}^{2-}$  і  $\text{dpydc}^{2-}$  дозволяють припустити, що для даних систем структурні особливості складових – наявність різних функціональних замісників в макроциклічному ліганді та присутність чи відсутність атомів азоту в ароматичному карбоксилаті – не впливають на кристалічну упаковку. Така особливість відкриває шляхи для цілеспрямованого керування пористістю кристалічних ґраток МОК та природою стінок пор в них шляхом варіювання замісників в макроциклічних комплексах нікелю. З цією метою були синтезовані два інші комплекси такого типу, а

## Зберігання водню

саме  $\text{Ni(L2)(dphdc)} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Ni(L4)(dphdc)} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . На жаль, спроби виростити монокристали цих комплексів були безуспішними, тому для встановлення їх кристалічної будови був використаний метод рентгенофазового аналізу.

Дифрактометричні дослідження (дифрактометр «Bruker D8» (CuK $\alpha$ -випромінювання,  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) засвідчили, що полікристалічні зразки комплексів  $\{\text{[Ni(L2)(dphdc)]} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  та  $\{\text{[Ni(L4)(dphdc)]} \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  є ізоструктурними сполукам, будова яких була встановлена методом рентгеноструктурного аналізу (рис.3), що з високою вірогідністю свідчить про їх координаційно-полімерну природу. Інший висновок, який випливає з отриманих даних, полягає в тому, що будова синтезованих МОК є ідентичною як в монокристалічному, так і в полікристалічному стані. На основі геометричних підходів можна також оцінити вірогідну пористість кристалічних ґраток цих сполук. Виходячи з будови макроциклічних лігандів цілком логічно припустити, що величина  $V$  для першого з них (відсутність замісника в макроциклі) буде близькою до розрахованої для сполуки  $\{\text{[Ni(L4)(dpydc)]} \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (близько  $1860 \text{ \AA}^3$ ), тоді як для другого (метильний замісник) буде проміжною між цією величиною та розрахованою для комплексу  $\{\text{[Ni(L3)(dphdc)]} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (алільний замісник), тобто буде складати близько  $1500 \text{ \AA}^3$ . Узагальнені дані розрахунків об'ємів доступного для адсорбатів простору в «десольватованих» зразках отриманих МОК наведено в табл.3.

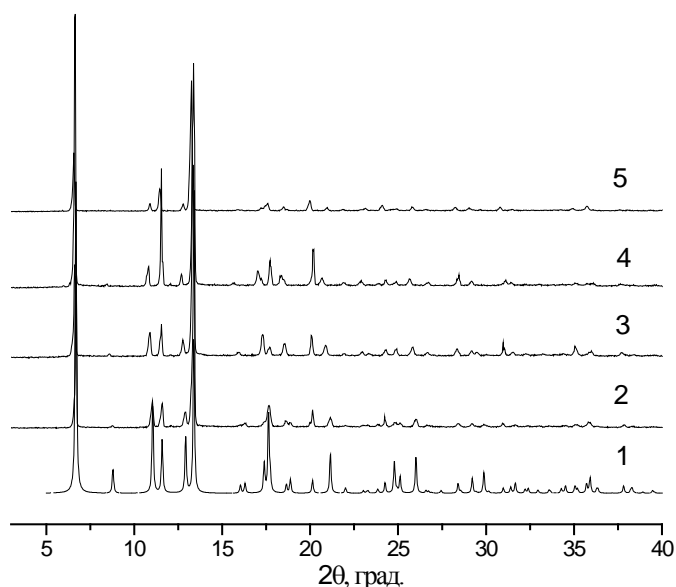


Рис.3. Дифрактограма комплексу  $\{\text{[Ni(L1)(dphdc)]} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ , розрахована з даних рентгеноструктурного аналізу (1) та виміряна для полікристалічного зразку (2), і дифрактограми полікристалічних зразків сполук  $\{\text{[Ni(L2)(dphdc)]} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (3),  $\{\text{[Ni(L3)(dphdc)]} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (4) та  $\{\text{[Ni(L4)(dphdc)]} \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (5)



## Зберігання водню

### Ад/десорбція молекулярного азоту МОК на основі макроциклічних комплексів нікелю(II)

Аналіз результатів рентгеноструктурного аналізу макроциклічних комплексів нікелю(II) з аніоном  $dphdc^{2-}$  свідчить, що кристалічні ґратки даних сполук містять канали діаметром близько 10 Å, які заповнені кристалосольватними молекулами. Показано, що доступний для адсорбату вакантний простір в «десольватованих» сполуках може досягати 30% від об'єму сорбенту і цей параметр є тим меншим, чим більший об'єм має замісник в макроциклічному ліганді.

Однак, як уже зазначалось, такі прогнози можуть не справджуватись у реальних системах, оскільки ґрунтуються на припущенні, що кристалічні ґратки МОК залишаються незмінними в процесах реальної десольватації. Наявні експериментальні дані свідчать, однак, що така поведінка МОК є скоріше виключенням, ніж правилом.

Враховуючи вищесказане, пористість отриманих МОК на основі макроциклічних комплексів нікелю(II) та  $dphdc^{2-}$  була охарактеризована традиційним способом, що полягає у вивченні сорбційних характеристик по відношенню до молекулярного азоту. З цією метою волюмометричним методом на приладі Quantachrom Autosorb при температурі 77 К були виміряні ізотерми ад/десорбції азоту. Всі сорбенти були попередньо десольватовані шляхом прогрівання їх в вакуумі ( $10^{-2}$  мм. рт. ст.) при температурі 100 °С протягом 20 год.

Отримані ад/десорбційні криві (рис.4а) свідчать, що всі досліджені комплекси є пористими матеріалами, однак їх сорбційна поведінка має певні особливості, що залежать від хімічної будови. Загалом, сорбція азоту всіма сполуками описується оборотними ізотермами типу I [26]. Для них притаманний різкий ріст кількості зв'язаного адсорбату при низьких значеннях відносного тиску, тобто сорбційна поведінка даних сполук є типовою для мікропористих сорбентів, що характеризуються вузьким розподілом пор за розмірами. Величини питомої поверхні  $S_{num}$  та об'єми пор  $V_{por}$ , розраховані за рівняннями Ленгмюра та Дубініна-Радушкевича, наведені в табл.3. Там же приведені значення діаметру пор, визначені з застосуванням теорії БЕТ. Відсутність гістерезису між гілками адсорбційних і десорбційних процесів для комплексу  $\{[Ni(L1)(dphdc)]\}_n$  дозволяє з найбільш високою надійністю визначити розподіл пор за розмірами в даній кристалічній матриці. Відповідний аналіз за методом Сайто-Фолі [27] засвідчив, що практично єдиними в кристалічних ґратці  $\{[Ni(L1)(dphdc)]\}_n$  є пори діаметром біля 11 Å. Доцільно зазначити, що близький розмір каналів для сполуки  $\{[Ni(L1)(dphdc)] \cdot 3H_2O\}_n$  був встановлений на основі даних рентгеноструктурного аналізу (див. вище), що може свідчити про збереження будови

кристалічної ґратки при її дегідратації.

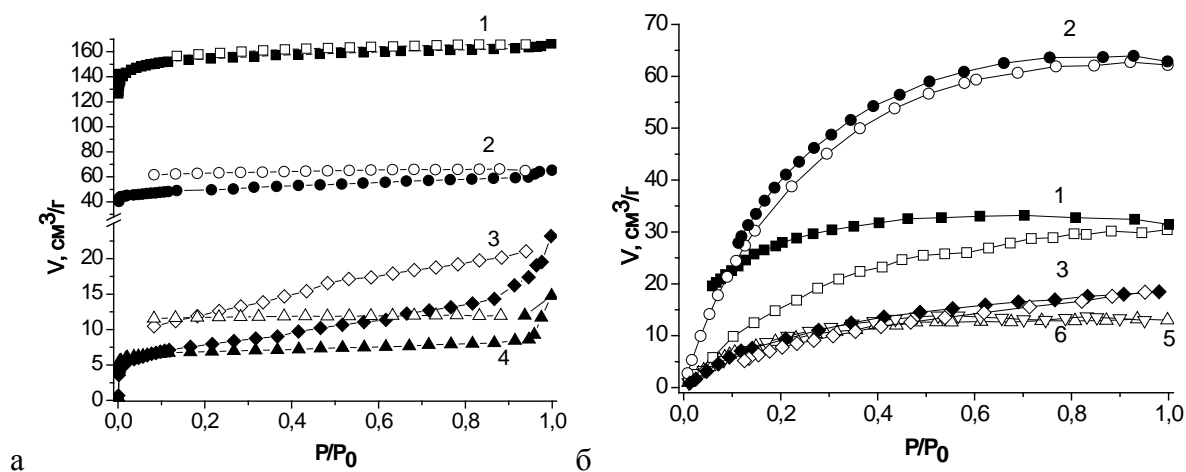


Рис. 4. (а) Ізотерми ад/десорбції (темні і світлі значки, відповідно) азоту при 77 К комплексами  $\{[\text{Ni}(\text{L}1)(\text{dphdc})]\}_n$  (1),  $\{[\text{Ni}(\text{L}2)(\text{dphdc})]\}_n$  (2),  $\{[\text{Ni}(\text{L}4)(\text{dphdc})]\}_n$  (3) і  $\{[\text{Ni}(\text{L}3)(\text{dphdc})]\}_n$  (4), десольватованими нагріванням у вакуумі ( $10^{-2}$  мм. рт. ст.) протягом 20 год. при 100 °С; (б) Ізотерми ад/десорбції (темні і світлі значки, відповідно) водню при 77 К комплексами  $\{[\text{Ni}(\text{L}1)(\text{dphdc})]\}_n$  (1),  $\{[\text{Ni}(\text{L}2)(\text{dphdc})]\}_n$  (2),  $\{[\text{Ni}(\text{L}4)(\text{dphdc})]\}_n$  (3), десольватованими нагріванням у вакуумі ( $10^{-2}$  мм. рт. ст.) протягом 2 год. при 100 °С, та комплексом  $\{[\text{Ni}(\text{L}1)(\text{dphdc})]\}_n$ , десольватованим нагріванням у вакуумі ( $10^{-2}$  мм. рт. ст.) протягом 2 год. при 85 °С (5) та 130 °С (6).

Таблиця 3. Сорбційні характеристики дегідратованих МОК на основі  $\text{dphdc}^{2-}$

Сполука	Розрахований об'єм «вільного» простору (PLATON) в $\text{Å}^3$	Параметри пористості за сорбцією азоту (77 К) <sup>а)</sup>			Сорбційна ємність за воднем, мас.% (1 атм., 77 К) <sup>б)</sup>
		Об'єм пор $V_{\text{пор}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	Питома поверхня $S_{\text{нут}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	Діаметр пор, $\text{Å}$	
$\{[\text{Ni}(\text{L}1)(\text{dphdc})]\}_n$	1950	0,26	614	10,6	0,27; 0,12 <sup>в)</sup>
$\{[\text{Ni}(\text{L}2)(\text{dphdc})]\}_n$	~1500	0,10	204	13,8	0,56; 0,33 <sup>в)</sup>
$\{[\text{Ni}(\text{L}3)(\text{dphdc})]\}_n$	1090	0,02	26,0	13,8	0,07 <sup>в)</sup>
$\{[\text{Ni}(\text{L}4)(\text{dphdc})]\}_n$	~1860	0,04	29,4	13,0	0,18

Примітка. Умови дегідратації при тиску  $10^{-2}$  мм.рт.ст.: а) 20 год. при 100 °С; б) 2 год. при 100 °С; в) 2 год. при 130 °С.

Як свідчать результати адсорбційних досліджень (рис. 4а), не дивлячись на дуже схожу будову, кристалічні ґратки досліджених МОК характеризуються неоднаковою стабільністю, що проявляється у наявності різного ступеню гістерезису між адсорбційними та десорбційними гілками кривих. Дана особливість приводить до суттєво відмінних для різних сполук величин  $V_{\text{пор}}$  і  $S_{\text{нут}}$ , встановлених на основі аналізу ізотерм (табл.3).

## Зберігання водню

Зокрема, найвищою пористістю та найбільш розвинутою поверхнею серед досліджених МОК характеризується комплекс  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\}_n$ . Значення параметрів  $S_{\text{num}}$  та  $V_{\text{пор}}$  для цієї сполуки близькі до таких для комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L4})(\text{dpydc})]\}_n$  (817 м<sup>2</sup>/г та 0,28 см<sup>3</sup>/г, відповідно) [23]. Вірогідно, дещо більше значення питомої поверхні в останньому випадку може пояснюватись певними відмінностями в умовах дегідратації сорбентів (нагрівання при температурі 150 °С і тиску 10<sup>-5</sup> мм.рт.ст. протягом 2 год. [23]). Така особливість могла б свідчити про несуттєвий вплив хімічної будови складових ізоструктурних МОК (ліганди L1 та L4, що не містять замісників, аніони  $\text{dphdc}^{2-}$  та  $\text{dpydc}^{2-}$ ) на їх сорбційні властивості, однак такому припущенню протирічають властивості комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L4})(\text{dphdc})]\}_n$ , на ізотермі якого спостерігається суттєвий гістерезис і якому притаманна значно менша пористість.

Пояснення цих фактів може впливати з аналізу природи і сил міжмолекулярних взаємодій, що стабілізують кристалічні ґратки і структурна подібність сполук, що розглядаються, дозволяє, на нашу думку, обґрунтувати певні припущення. Зокрема, основними атрактивними силами, що зв'язують одновимірні координаційно-полімерні ланцюжки в тривимірну структуру в  $\{[\text{Ni}(\text{L4})(\text{dpydc})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  є нековалентні С-Н...π взаємодії між метиленовими групами макроциклічного ліганду одного ланцюжка та ароматичною системою місткового карбоксилату іншого полімерного фрагменту (відстані між атомами вуглецю та центрами піридинових кілець складають 3,687 та 3,805 Å [23]). Подібні, хоч і дещо слабші, взаємодії мають місце і в кристалічній ґратці  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (3,775 та 3,839 Å), тоді як у ґратці  $\{[\text{Ni}(\text{L3})(\text{dphdc})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  спостерігається лише один ще більш слабкий контакт такого типу (3,874 Å). Саме останній комплекс, як можна судити з ізотерм ад/десорбції, характеризується значною петлею гістерезису. Вірогідно, аналогічні особливості міжмолекулярних взаємодій притаманні і сполуці  $\{[\text{Ni}(\text{L4})(\text{dpydc})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ , кристалічна будова якого наразі невідома.

З точки зору адсорбційної поведінки комплекс  $\{[\text{Ni}(\text{L2})(\text{dphdc})]\}_n$  характеризується проміжними властивостями. Дещо менші порівняно з  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\}_n$  значення  $S_{\text{num}}$  та  $V_{\text{пор}}$  для цієї сполуки частково можуть пояснюватись наявністю метильного замісника в макроциклі, що зменшує об'єм, доступний для зв'язування адсорбату. З іншого боку, для даного МОК також спостерігається певний гістерезис на ізотермі ад/десорбції (рис.4а), що свідчить про меншу стабільність його кристалічної ґратки в процесі видалення кристалізаційних молекул води. Додатковим підтвердженням цього служить той факт, що повторне нагрівання даної сполуки протягом 20 год. в умовах, що використовувались для початкової десольватації, приводить до значного зменшення як питомої поверхні (до

## Зберігання водню

28,0 м<sup>2</sup>/г), так і об'єму пор (до 0,03 см<sup>3</sup>/г).

МОК, що обговорюються в даній роботі, є однією з небагатьох отриманих на сьогодні груп сполук, які при збереженні в цілому кристалічної будови ґраток дозволяють прослідкувати вплив незначних змін в будові лігандів на особливості сорбційної поведінки по відношенню до молекулярного водню. Враховуючи думку, яка існує в літературі [4-8], що між сорбційними властивостями по відношенню до азоту і до водню існують певні кореляції, доцільним є також порівняльний аналіз поведінки цих МОК відносно зв'язування обох адсорбатів.

З цією метою для даних сполук були виміряні ізотерми ад/десорбції водню при 77 К, які наведені на рис.4б. Розраховані з них величини сорбційної ємності даних матеріалів за воднем наведено в табл.3.

Порівняння об'ємів адсорбатів, що відповідають насиченню (вихід ізотерм на плато), при зв'язуванні азоту та водню, свідчить, що сорбційна ємність комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\}_n$  у першому випадку є значно вищою, ніж у другому. В той же час, сполуки  $\{[\text{Ni}(\text{L2})(\text{dphdc})]\}_n$  та  $\{[\text{Ni}(\text{L3})(\text{dphdc})]\}_n$  сорбують приблизно однакові об'єми обох газів. Загалом, більша сорбційна ємність за азотом порівняно з такою за воднем характерна для більшості МОК, побудованих на основі металокомплексних сполук [4-8]. Поясненням цього є як різні фізичні властивості адсорбатів (зокрема, температура зрідження), так і відмінні енергетичні характеристики взаємодії адсорбент - адсорбат [28]. Додатковим чинником, який може відігравати суттєву роль у випадку МОК, що розглядаються, може бути те, що умови десольватації, використані для попередньої підготовки зразків при вивченні сорбції азоту і водню, дещо відрізнялися. Зокрема, це стосується нижчої температури і коротшої тривалості процесу підготовки зразків при вимірюванні сорбції водню. Свідченням впливу температури прогріву є результати, наведені на рис.4б. Як видно, комплекс  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\}_n$ , десольватований при 85 °С (крива 5), показує значно меншу ємність за воднем ніж зразок, прогрітий при 100 °С (крива 1). В той же час, подальше прогрівання зразка при більш високій температурі (130 °С) також приводить до падіння його сорбційної ємності (крива 6). Зменшення сорбційної ємності за воднем спостерігається і для сполуки  $\{[\text{Ni}(\text{L2})(\text{dphdc})]\}_n$ , десольватованої при 130 °С порівняно зі зразком, прогрітим при 100 °С (табл.3). Аналогічний вплив умов попередньої підготовки спостерігався також і при вивченні сорбції азоту. Зокрема, сорбційна ємність за азотом комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\}_n$ , прогрітого протягом 4 год. при відносно низькій температурі (85 – 90 °С), складає лише четверту частину від тієї, що спостерігається для зразка, десольватованого протягом 20 год. при 100 °С. Основним поясненням такої поведінки є, очевидно, те, що нагрівання

## Зберігання водню

зразків при відносно низьких температурах не приводить до їх повної десольватації, тому об'єм пор, доступний для адсорбату, не досягає своїх максимальних значень.

Таким чином, отримані результати свідчать, що для досягнення максимальної сорбційної ємності визначальним є встановлення оптимальних умов процесів попередньої підготовки сорбентів, тобто проведення дегідратації таким чином, щоб повністю видалити кристалізаційні молекули води, не порушивши при цьому будову кристалічної ґратки. Зрозуміло, що в силу різної термічної стабільності МОК ці умови для різних сорбентів можуть відрізнятися.

Загалом для досліджених сполук спостерігається певна тенденція – чим більш розвинутою пористістю, встановленою на основі адсорбції азоту, характеризується сорбент, тим більшою є його сорбційна ємність за воднем (табл.4). В цілому, якщо врахувати відмінності в сорбційних характеристиках за азотом комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\}_n$ , десольватованого при різних температурних режимах, можна очікувати, що сорбційна ємність за воднем досліджених МОК у випадку їх прогріву протягом 20 год. при 100 °С може бути в кілька разів вищою і досягати значень порядку 1 мас.%. Загалом таке припущення узгоджується з опублікованими даними про сорбційну ємність за воднем комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L4})(\text{dpydc})]\}_n$  (до 1,1 мас.% при 77 К і 1 атм.) [23].

Потребують коментарів ще дві особливості поведінки досліджених сорбентів. Хоча, як зазначалось вище, в ряду МОК існує певна симбатність змін сорбційної ємності за азотом і воднем, пара сорбентів  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\}_n$  та  $\{[\text{Ni}(\text{L2})(\text{dphdc})]\}_n$  є виключенням. Не дивлячись на те, що перший з них характеризується суттєво вищою пористістю, його сорбційна ємність за воднем є в два рази нижчою (табл.3). На даний момент відсутні дані, що могли б однозначно пояснити причини такої поведінки. Можливо, така особливість пояснюється наявністю аліфатичного замісника в макроциклічному ліганді комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L2})(\text{dphdc})]\}_n$ , що приводить до гідрофобізації стінок пор сорбенту і тим самим сприяє зв'язуванню водню. На користь цього свідчить і той факт, що комплекс  $\{[\text{Ni}(\text{L5})(\text{dphdc})]\}_n$  з лігандом, що містить дві метильні групи (L5=3,10-диметил-1,3,5,8,10,12-гексаазаацетотетрадекан) і кристалічна будова якого подібна до будови сполук, що розглядаються, сорбує ще більшу кількість водню – 0,72 ваг. % [29].

З іншого боку, для комплексу  $\{[\text{Ni}(\text{L1})(\text{dphdc})]\}_n$ , на відміну від інших сполук, спостерігається суттєвий гістерезис між адсорбційною та десорбційною гілками ізотерм зв'язування водню. Можливо, така поведінка викликана певною перебудовою кристалічної ґратки під час даного процесу, однак в будь-якому випадку, ця особливість є перспективною з прикладної точки зору, оскільки може дозволити

## Зберігання водню

отримати сорбенти, які будуть утримувати водень при тисках, нижчих ніж ті, що використовувались для його сорбції [30].

Як вже зазначалось, наявність гістерезису на ізотермах ад/десорбції як азоту, так і водню для більшості вивчених комплексів свідчить про певні зміни в будові кристалічних ґраток, які відбуваються в процесах десольватації та/або зв'язування адсорбату. В світлі цього дуже важливим є питання про те, наскільки такі структурні зміни є оборотними, оскільки при відсутності оборотності мова може йти лише про сорбенти одноразового використання.

З метою з'ясування даного питання були виміряні дифрактограми вихідних полікристалічних зразків МОК (до стадії дегідратації) та після сорбційних експериментів, коли сполуки експонувались протягом доби при кімнатних умовах (рис.5). Отримані дані дозволяють зробити висновок, що кристалічні ґратки досліджених сполук характеризуються високою стабільністю і зміни їх будови в процесах, що вивчалися, є повністю оборотними.

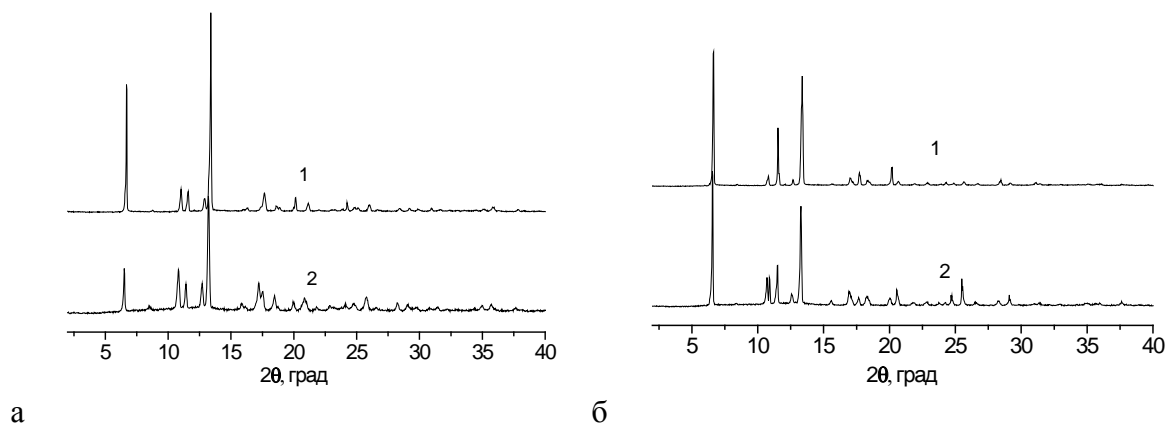


Рис. 5. Дифрактограми полікристалічних зразків комплексів  $\{[\text{Ni}(\text{L}1)(\text{dphdc})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (а) і  $\{[\text{Ni}(\text{L}3)(\text{dphdc})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (б) до (1) та після (2) сорбційних експериментів

\* \* \*

Проведені дослідження показали, що пористим кристалічним матеріалам, побудованим на основі азамacroциклічних комплексів нікелю(II) та аніону дифенілдикарбонової кислоти, притаманна схожа кристалічна будова. Вони є однією з небагатьох відомих на сьогодні груп сполук, що дозволяють цілеспрямовано змінювати їх структурно-хімічні характеристики, залишаючи при цьому практично незмінними параметри кристалічних ґраток. За своєю хімічною природою дані МОК є одновимірними координаційними полімерами, упаковка ланцюжків яких в кристалічних ґратках (перехрещення в трьох напрямках під кутом  $120^\circ$ ) приводить до утворення заповнених молекулами води каналів діаметром близько  $10 \text{ \AA}$ . Об'єми цих

## **Зберігання водню**

каналів збільшуються зі зменшенням об'єму замісника в макроциклічному ліганді і для сполук, утворених незаміщеними макроциклами можуть складати до 30% від об'єму кристалічної матриці.

Дослідження сорбційних властивостей синтезованих матеріалів по відношенню до молекулярних азоту і водню підтвердило їх пористу природу і дозволило встановити тонкі особливості їх поведінки, пов'язані з хімічною будовою складових. Зокрема, показано, що термічна стабільність сорбентів з різними замісниками в макроциклах суттєво відрізняється. На основі аналізу структурних даних висловлено припущення, що ця особливість пояснюється специфікою нековалентних атрактивних взаємодій між координаційно-полімерними ланцюжками. За результатами вивчення сорбції азоту встановлено основні параметри пористості даних матеріалів. Показано, що зв'язування молекулярного водню синтезованими сполуками суттєво залежить від умов дегідратації сорбентів і підвищенню сорбційної ємності сприяє наявність в молекулі макроциклу аліфатичного замісника. Продемонстрована стабільність кристалічних ґраток сорбентів даного типу в адсорбційних процесах.

### **Перелік посилань**

1. Hydrogen, fuel cells and infrastructure technologies program: multiyear research, development and demonstration plan; U.S. Department of Energy, February, 2005, Chapter 3; <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>.
2. Ferey G., Latroche M. and Serre C. Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate  $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)(M = Al^{3+}, Cr^{3+})$ , MIL-53. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 2003:2976-2977.
3. Исаева В.И., Кустов Л.М. Металлоорганические каркасы – новые материалы для хранения водорода. Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).2006;50:56-72.
4. Collins D.J. and Zhou H.-C. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. J. Mater. Chem. 2007;17:P.3154-3160.
5. Rowsell J.L.C., Millward A.R., Park K.S. et al. Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks. J. Amer. Chem. Soc. 2004;126:5666-5667.
6. Murray L.J. Dinc M. and Long J.R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. Chem. Soc. Rev. 2009;38:P.1294-1314.
7. Колотилов С.В. Павлищук В.В. Влияние структурных и термодинамических факторов на сорбцию водорода металло-органическими каркасными соединениями. Теорет. эксперим. химия 2009;45:67-87.
8. Колотилов С.В. Павлищук В.В. Роль химического строения металло-органических

- каркасных соединений в адсорбции водорода. Теорет. эксперим. химия 2009;45:265-285.
9. Wong-Foy A.G., Matzger A.J. and Yaghi O.M. Exceptional H<sub>2</sub> saturation uptake in microporous metal-organic frameworks. *J. Amer. Chem. Soc.* 2006;128:3494-3494.
  10. Furukawa H., Miller M.A. and Yaghi O.M. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks. *J. Mater. Chem.* 2007;17:3197-3204.
  11. Li Y. and Yang R.T. Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks via spillover. *J. Amer. Chem. Soc.* 2006;128:726-727.
  12. Frost H., Düren T. and Snurr R.Q. Effects of surface area, free volume, and heat of adsorption on hydrogen uptake in metal-organic frameworks. *J. Phys. Chem. B.* 2006;110:P.9565-9571.
  13. Xue M., Zhu G., Li Y. et al. Structure, hydrogen storage, and luminescence properties of three 3D metal-organic frameworks with NbO and PtS topologies *Crystal Growth Design* 2008;8:2478-2483.
  14. Chun H., Jung H., Koo G. et al. Efficient hydrogen sorption in 8-connected MOFs based on trinuclear pinwheel motifs *Inorg. Chem.* 2008;47:P.5355-5359.
  15. Buda C. and Dunietz B.D. Hydrogen physisorption on the organic linker in metal organic frameworks: ab initio computational study. *J. Phys. Chem. B.* 2006;110:10479-10483.
  16. Li Y., Xie L., Liu Y. et al. Favorable hydrogen storage properties of M(HBTC)(4,4'-bipy)-3DMF (M=Ni and Co). *Inorg. Chem.* 2008;47:10372-10377.
  17. Vitillo J.G., Regli L., Chavan S. et al. Role of exposed metal sites in hydrogen storage in MOFs *J. Amer. Chem. Soc.* 2008;130:8386-8396.
  18. Mulfort K.L. and Hupp J.T. Alkali metal cation effects on hydrogen uptake and binding in metal-organic frameworks. *Inorg. Chem.* 2008;47:P.7936-7938.
  19. Farha O.K., Mulfort K.L. and Hupp J.T. An example of node-based postassembly elaboration of a hydrogen-sorbing, metal-organic framework material. *Inorg. Chem.* 2008;47:10223-10225.
  20. Kosa M., Krack M., Cheetham A.K. et al. Modeling the hydrogen storage materials with exposed M<sup>2+</sup> coordination sites *J. Phys. Chem. C.* 2008;112:16171-16173.
  21. Rosokha S.V., Lampeka Ya.D. and Maloshtan I.M. Synthesis and properties of a new series of bis(macrocyclic) dicopper(II,II), dinickel(II,II) and dinickel(III,III) complexes based on the 14-membered pentaaza unit. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1993;631-636.
  22. Малоштан И.М., Лампека Я.Д. (2-Гидроксиэтил)замещенные азамacroциклические комплексы меди(II) – синтез и свойства. *Ж. неорган. хим.* 1996;41:1845-1850.
  23. Lee E.Y. and Suh M.P. A robust porous material constructed of linear coordination



- polymer chains: reversible single-crystal to single-crystal transformations upon dehydration and rehydration. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004;43:2798-2801.
24. Bosnich B., Poon C.K. and Tobe M.L. Complexes of cobalt(III) with a cyclic tetradentate amine. *Inorg. Chem.* 1965;4:1102-1108.
  25. Boeyens J.C.A. and Dobson S.M. The structure of macrocyclic complexes in I.Bernal, Ed. *Streochemical and Stereophysical Behavior of Macrocycles*. Amsterdam, New York: Elsevier; 1987. p.1-83.
  26. Sing K.S.W. and Greg S.J. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press: London; 1982. Chaps. 1-5.
  27. Saito A. and Foley H.C. Argon porosimetry of selected molecular sieves: experiments and examination of the adapted Horvath-Kawazoe model. *Microporous Mater.* 1995;3:531-542.
  28. Chun H., Dybtsev D. N., Kim H. et al. Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: implications for hydrogen storage in porous materials *Chem. Eur. J.* 2005;11:3521-3529.
  29. Suh M.P. and Moon H.R. Coordination polymer open frameworks constructed of macrocyclic complexes. *Adv. Inorg. Chem.* 2007;59:39-79.
  30. Zhao X., Xiao B., Fletcher A.J. et al. Hysteretic adsorption and desorption of hydrogen by nanoporous metal-organic frameworks. *Science* 2004;306:1012-1015.

### **2.3. МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ МАТЕРІАЛІВ-СОРБЕНТІВ ВОДНЮ**

Розвиток водневої енергетики потребує розробки нових воденьокумулюючих матеріалів, спроможних зворотньо накопичувати значну кількість водню в умовах відносно невисоких температур та тиску та бути дешевими і екологічно безпечними. Вважається, що найбільш перспективними та обнадійливими матеріалами, які зможуть задовільнити таким вимогам, є металогідриди на основі магнію та його сплавів, котрим присвячені багаточисельні дослідження вчених всього світу.

Властивості великої кількості систем метал-водень сьогодні добре відомі. Однак широкомасштабне використання гідридів металів і сплавів для зберігання водню стримується тим, що більшість з них повністю або частково не задовільняють вимогам, які пред'являє до матеріалів-сорбентів водню практика і зокрема воднева енергетика. Особливість же цих вимог полягає в тому, що задовільнити їх може лише матеріал, який окрім високої водневої ємності володіє цілою низкою (або комплексом) необхідних характеристик, серед яких головними є швидка кінетика гідрування-дегідрування при температурах близьких до кімнатної і тисках водню близьких до нормального, а також низька термічна і висока циклічна стійкість. Щоб забезпечити вказаний перелік характеристик матеріалу для зберігання водню потрібен правильний вибір його хімічного складу і способу отримання, котрий дозволяв би водночас з процесом гідрування здійснювати процеси диспергування та легування, які, як відомо, можуть ефективно впливати на кінетику зворотньої сорбції-десорбції водню і термодинамічну стабільність гідридної фази композитів, що отримують [1-4]. Бажано також, щоб вибраний спосіб дозволяв отримувати гідрид з необхідним розміром його часток (або кристалітів) в заданому структурному стані [5-9] і з необхідним хімічним складом та станом поверхні, від яких можуть суттєво залежати воденьсорбційні властивості гідридної фази отриманого композиту, її термічна стабільність та кінетика взаємодії з воднем [10-13]. Як свідчить аналіз досліджень металогідридних систем на

## ***Зберігання водню***

основі магнію в останні роки, серед відомих методів отримання воденьакумулюючих матеріалів механохімічний метод і зокрема метод реактивного механічного сплавлення (РМС) володіє найбільш широкими можливостями для забезпечення вищезгаданого комплексу характеристик, необхідних для практичного використання матеріалу-сорбенту водню. Вагомі аргументи, що підтверджують такий висновок можна знайти в багаточисельних дослідженнях, які присвячені отриманню воденьсорбуючих матеріалів механохімічним методом. В порівнянні з традиційними способами отримання матеріалів-сорбентів водню цей метод має ряд переваг, які дозволяють при менших енергетичних та часових витратах і при більш низьких температурах синтезувати низку метастабільних фаз з незвичайними фізико-хімічними властивостями (аморфні фази та квазікристали, пересичені тверді розчини, нестехіометричні інтерметалічні сполуки та композити з різною мікроструктурою і складом та ін.) [14]. В результаті механохімічного синтезу отримують матеріал з великою поверхнею розділу фаз, досить розупорядкована структура якої обумовлює високу швидкість гідрування МС. Отриманий механічним сплавленням матеріал, що має розмір часток в нанометровому діапазоні і чисту металічну поверхню, як правило не потребує його активації перед гідруванням. Не дивлячись на те, що ця поверхня може на повітрі швидко окислюватись, активація таких матеріалів після їх контактів з повітрям потребує досить м'яких умов. Метод механохімічного сплавлення дозволяє вводити в матеріал і рівномірно розподіляти в ньому каталітично активні компоненти, створювати композити з не взаємодіючих між собою компонентів і розширяти коло досліджуваних систем за рахунок сумішей, що не сплаваються традиційними способами, наприклад, за рахунок сумішей магнію з перехідними металами та їх оксидами, інтерметалідами, вуглецем та інші. Отримані механохімічним методом магнієві композити, наприклад, зберігаючи головні достоїнства гідриду магнію, в той же час набувають нових важливих для практичного використання властивостей [14,15].

Як видно з наведеного вище, механохімічний метод дозволяє не тільки отримувати нові матеріали-сорбенти водню з особливими властивостями, але й сприяти вирішенню ряду проблем, що стримують практичне застосування таких перспективних матеріалів, як гідриди магнію та його сплавів. Одна з таких проблем, що не вирішена до кінця ще й сьогодні, пов'язана з двома відомими і суттєвими недоліками гідриду магнію та багатьох його сплавів – повільною кінетикою гідрування-дегідрування та високою температурою дисоціації.

### **Застосування механохімічного методу для покращення кінетики зворотнього поглинання водню магнієм та його сплавами**

Серед фундаментальних досліджень воденьсорбуючих матеріалів на основі магнію найбільша частина з них, мабуть, в останнє десятиліття була присвячена питанню покращення кінетики процесів гідрування-дегідрування цих матеріалів. Враховуючи гетерогенний характер реакції утворення/розкладу гідридних фаз в магнієвих системах і механізми процесів, що при цьому відбуваються на поверхні і в об'ємі матеріалу, застосовують різні способи підвищення швидкості гідрування магнію та дегідрування  $MgH_2$ . Способи, які найчастіше застосовують, дозволяють, в першу чергу, запобігти негативного впливу поверхневого шару оксиду/гідроксиду на процеси дисоціативної хемосорбції і рекомбінації водню і зменшити розмір зерен для скорочення його дифузійних шляхів в твердій матриці. В основному використовують процес механічного диспергування в присутності різного роду каталітичних добавок (наприклад, перехідних 3d-, 4d-металів або їх оксидів, фторидів, графіту тощо). Механічному диспергуванню в присутності добавки піддають або магній з наступним гідруванням із газової фази [16-39], або комерційний  $MgH_2$  [40-71 ], і вивчають вплив на кінетичні характеристики обробленого гідриду характеру добавки та режимів механоактиваційної обробки (МАО). Проводять також дослідження вказаного впливу, але таких робіт значно менше, на гідриді магнію, який отримано механічною обробкою в середовищі водню під тиском (тобто методом реактивного механічного сплавлення (РМС)) [72,73 ].

В роботах [ 16,17 ] на прикладі механічних сплавів  $Mg +5\text{мас.}\%Co$ ,  $Mg +5\text{мас.}\%Nb$ ,  $Mg +5\text{мас.}\%Ni$ ,  $Mg +5\text{мас.}\%Fe$ ,  $Mg +5\text{мас.}\%Ti$ ,  $Mg +8\text{мас.}\%Ce$  показано, що дисперговані в матрицю магнію частки доданого металу-каталізатору (в тому числі металів  $Co, Ti, Fe, Nb$ , які не сплаваються з магнієм) прискорюють стадію дисоціації і рекомбінації водню на металічній поверхні каталізатору. Крім того, домішки  $Co, Ti, Fe, Nb$ , як відмічається в [ 16 ], можуть відігравати роль диспергаторів, які запобігають спіканню та утворенню агломератів магнію і тим самим дозволяють збільшити ступень його перетворення при гідруванні. Всі досліджені в [ 16 ] механічні сплави показали при гідруванні кращі кінетичні характеристики в порівнянні з магнієм, особливо при дегідруванні, зберігаючи при цьому достатньо високу водневу ємність (до 5% ваг. водню). Гідрування із газової фази цих МС при тиску водню 1,5 МПа і температурі 655 К до водневої ємності, що перевищувала 4% вагових, здійснювали за 10 -20 хвилин, а повна десорбція водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічних сплавів при тиску водню в реакторі відбувалась за 40 хвилин за винятком МС  $Mg +5\text{мас.}\%Ni$ , час десорбції водню

## **Зберігання водню**

для якого складав 10 хвилин. Ще один висновок, який роблять автори [ 16 ], заслугоує на увагу. Він стосується природи каталітичного ефекту домішки, який на думку авторів зумовлений тим, що при механічній обробці у високоенергетичних кульових млинах досягається „атомарний” контакт металу-домішки з магнієм і підвищуються каталітичні властивості утвореної при такому контакті поверхні розділу фаз.

Як встановлено в [ 18 ], одна механічна обробка порошку Mg (без каталітичних домішок) теж призводить до покращення кінетики його гідрування. З другого боку, каталітичний ефект впливу перехідного металу Ni на кінетику дегідрування механічно не обробленого  $MgH_2$ , як показано в [ 19 ], так само має місце. За даними [ 18 ] нанокристалічний порошок Mg з розміром кристалітів 30 нм абсорбує 4 ваг.% водню за 20 хвилин і 6 ваг.% за 120 хвилин при температурі 573 К і тиску 1,0 МПа в той час, як полікристалічний Mg в цих умовах водень не поглинає. Покращення кінетики гідрування в цьому випадку [ 18 ] пояснюється мікроструктурними змінами, що відбуваються при механічній обробці Mg без добавок, і, в першу чергу, утворенням великої кількості дефектів, котрі є центрами зародкоутворення гідридної фази, і міжзеренних границь, які полегшують дифузію водню в твердій матриці. В роботі також переконливо продемонстровано роль добавки металу-каталізатору до магнію у збільшенні швидкості його гідрування після подрібнення. Нанокристалічний порошок  $Mg+1\text{ваг.}\% \text{Pd}$  абсорбує 4 ваг.% водню при тих же умовах (температурі 573 К і тиску 1,0 МПа) вже не за 20, а всього за 2 хвилини. Досліджено кінетику абсорбції і десорбції водню механічними сплавами магнію з добавками (від 1 до 8 ваг. %) Li, Al, Ti, V, Mn, Zr, Y. Найбільш суттєве покращення кінетики автори [ 18 ] спостерігали у випадку добавки V та Zr. При 300<sup>0</sup>С і тиску водню 1 МПа механічно оброблена в аргоні суміш  $Mg+8\text{ваг.}\% \text{V}$  абсорбує 6 ваг.%  $H_2$  приблизно за 16 хвилин, а суміш  $Mg+5\text{ваг.}\% \text{Zr}$  - за 8 хвилин при температурі 280<sup>0</sup>С. Такий ефект покращення кінетики гідрування пояснюється каталітичною дією добавки, оскільки її кількість досить мала, щоб утворити окрему фазу, або суттєво змінити термодинамічні властивості магнію. Слід відмітити, що в роботі [20] спостерігали значно менший ефект добавки V та Zr у покращенні кінетики гідрування сумішею  $Mg+10\text{ваг.}\% \text{V}$ ,  $Mg+10\text{ваг.}\% \text{Zr}$ , оброблених також в атмосфері аргону: 5 ваг.%  $H_2$  досягали приблизно за 67 хвилин при 300<sup>0</sup>С.

Дослідження [19] процесу дегідрування чистого гідриду  $MgH_2$  та допійованого Ni гідриду  $Mg(Ni)H_2$  (які отримані гідруванням із газової фази чистого порошку Mg і відповідно допійованого Ni порошку Mg без застосування механічної обробки) виявило вплив Ni на енергію активації процесу десорбції водню в бік її зниження з 300 кДж/моль для  $MgH_2$  до 250 кДж/моль для  $Mg(Ni)H_2$ . Це зниження, за думкою авторів [ 19 ], є наслідком каталітичного впливу нікелю на процес рекомбінації від  $H$  до  $H_2$ .

## **Зберігання водню**

Визначенню оптимального вмісту металу-домішки Ni у складі МС магній – нікель присвячено дослідження [ 21 ], в якому встановлено, що домішка до магнію в 10%ваг. Ni в порівнянні з 5, 25 і 50%мас.Ni забезпечує найбільшу швидкість гідрування і дегідрування МС, який отримували механічною обробкою в планетарному кульовому млині в атмосфері аргону за 5 хвилин. В роботі досліджено кінетику гідрування механічного сплаву Mg +10мас.%Ni при різних температурах (575 – 615К) і тиску водню 0,117 МПа, а також при різних тисках (0,76 – 1,45 МПа) і температурі 595 К. Встановлено також характер процесів, які контролюють швидкість реакції гідрування МС на початковій і кінцевій стадіях абсорбції водню. Показано, що до досягнення водневої ємності в 4,25 %ваг. H<sub>2</sub> швидкість гідрування МС контролюється об'ємним та Кнудсен-потокком скрізь пори, тріщини і міжчасткові канали, а після перевищення вказаного значення водневої ємності – дифузією скрізь зростаючий гідридний шар.

Вплив режимів механічної обробки та структурного стану МС Mg +50мас.%Ni на кінетику його гідрування/дегідрування досліджено в [ 22 ]. Воднева ємність і кінетичні характеристики отриманого композиту в аморфному/наноструктурному стані виявились суттєво вищими, ніж у композита того ж складу Mg +50мас.%Ni в аморфному стані. Перший з вказаних композитних матеріалів абсорбує 5,9 %ваг. H<sub>2</sub> за 5 хвилин і десорбує 5,1 %ваг. H<sub>2</sub> за 15 хвилин при температурі 250<sup>0</sup>С, в той час як другий, тобто аморфний композитний матеріал при цій температурі абсорбує лише 1,9 %ваг.H<sub>2</sub> і десорбує 1,3 %ваг.H<sub>2</sub>. Автори пояснюють таку різницю в поведінці вказаних матеріалів тим, що в амофному/наноструктурному композитному матеріалі в результаті механічної обробки утворюється значно більша кількість дифузійних каналів та міжвузельних порожнин для міграції та реакції водню, ніж в аморфному композитному матеріалі.

В якості домішки до Mg при його MAO з метою покращення кінетики гідрування/дегідрування Mg/C композитів останнім часом використовують різні алотропні форми вуглецю – графіт, сажа, активоване вугілля, нановолокна, нанотрубки, фулерени та ін. [23 - 39]. Використання вказаних вуглецевих матеріалів призводить до зменшення розмірів кристалітів магнію і збільшення питомої площі поверхні отримуваних порошків, що веде до прискорення процесу сорбції/десорбції і зниження температури початку виділення водню. Важливу роль в отриманні, наприклад, композитів магній-графіт відіграють органічні домішки типу циклогексан та тетрагідрофуран, які суттєво активізують процес гідрування, якщо застосовано їх оптимальний вміст [ 24 ]. Композит магній-графіт, який отримано з застосуванням циклогексану, можна прогідрувати при температурі 453 К і тиску водню 0,0667 МПа за 20 годин до ступеня перетворення Mg в гідрид 0,9. Звичайний порошок Mg за таких

## **Зберігання водню**

умов не гідрується. Графіт дуже мало впливає на температуру десорбції водню, але позитивно впливає на його сорбцію при наступному насиченні [ 28 ]. Найкращий результат у зниженні температури десорбції водню серед широкого спектру застосованих вуглецевих матеріалів було досягнуто у випадку використання в якості домішки як одностінних [31], так і багатостінних [ 38 ] нанотрубок.

Покращення кінетики сорбції водню композитом, що містив 5% ваг. багат шарових вуглецевих нанотрубок, пояснюється [ 27] утворенням плівки вуглецю на вільній від оксидів поверхні частинок магнію, запобігаючи тим самим її окисненню і полегшуючи проникнення водню в магній.

Щоб уникнути при подрібненні порошку магнію холодного зварювання його частинок та утворення великих агломератів, багато дослідників для досягнення нанокристалічного стану матеріалу застосовують інші способи MAO, зокрема механічну обробку крихкого в порівнянні з пластичним Mg гідриду магнію  $MgH_2$  (найчастіше комерційного) або його суміші з різного роду добавками (перехідні метали і їх оксиди, фторіди, інтерметалічні сполуки тощо) [ 40 - 49 ] .

G. Liang, J. Huot з співробітниками [ 40] одними з перших дослідили каталітичний ефект перехідних металів (ПМ) на водневу сорбцію в нанокристалічних композитах  $MgH_2$  – ПМ (ПМ= Ti, V, Mn, Fe,Ni), отриманих механічним помелом в аргоні гідриду магнію з добавкою на протязі 20 годин. Найбільшу швидкість абсорбції при температурі  $200^{\circ}C$  (і тиску водню 10 бар) продемонстрували композити, що містили V та Mn – 5,5 %ваг. $H_2$  за 2,5 хвилини, а при низькій температурі  $30^{\circ}C$  – композит  $MgH_2 + 5at.\%Ti$ , який поглинув 2,5%ваг. водню за 16,7 хвилини. Найкращу кінетику десорбції водню при температурі  $250^{\circ}C$  виявлено у композита  $MgH_2 + 5at.\%V$ , для якого визначено саму низьку енергію активації процесу десорбції водню (62,3 кДж/моль). Кінетика десорбції водню при температурі  $250^{\circ}C$  погіршується в ряду V,Ti, Fe,Ni,Mn, а кінетика абсорбції водню при температурі  $100^{\circ}C$  покращується в ряду Ti,V, Fe,Mn,Ni.

Існування оптимальної концентрації добавки ПМ до  $MgH_2$ , яка забезпечує найкращу кінетику десорбції водню з гідридної фази композиту і найбільш низьку температуру її перетворення в металічний Mg, встановлено на прикладі дослідження системи  $MgH_2$  – Fe [45]. Показано, що визначення оптимальної концентрації (10%ваг.Fe) металу-каталізатору і відповідного режиму MAO необхідне для досягнення оптимальної мікроструктури (з гомогенним розподілом часток Fe мікронного та субмікронного розміру в матриці  $MgH_2$  ), яка забезпечує покращення кінетики десорбції водню.

Як показали численні дослідження [50-60], досягти суттєвого покращення

## Зберігання водню

водневосорбційної кінетики нанокомпозитних матеріалів, отриманих механохімічним методом, можна застосовуючи не тільки ПМ, але і їх оксиди в якості добавки до  $MgH_2$ . Дослідження нанокомпозитів  $MgH_2/Me_xO_y$  ( $Me_xO_y = Sc_2O_3, TiO_2, V_2O_5, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Fe_3O_4, CuO, Al_2O_3, SiO_2$ ), отриманих високоенергетичним помелом [50], засвідчили, що оксиди ПМ, так само як і перехідні метали, діють як каталізатори реакції магній – водень.  $Cr_2O_3$  сприяє найбільш швидкій абсорбції, в той час як  $V_2O_5$  і  $Fe_3O_4$  – десорбції водню з композитів. Композит, який вміщує 1,1%ваг.  $Cr_2O_3$ , при температурі  $300^{\circ}C$  і тиску водню 8,4 бар абсорбує 6,7 %ваг. $H_2$  за 2 хвилини і десорбує (у вакуум при  $300^{\circ}C$ ) за 8 хвилин. Ще більшу швидкість абсорбції і десорбції водню при  $300^{\circ}C$  за даними [51] демонструє нанокомпозит  $MgH_2/0,2\%мол. Nb_2O_5$ . 7%ваг. $H_2$  він абсорбує за 1 і десорбує весь водень за 2 хвилини. Добавки оксидів  $CuO, Al_2O_3, Sc_2O_3, SiO_2$  мало змінюють швидкість десорбції в порівнянні з чистим нанокристалічним  $MgH_2$  [50].

Сполуки перехідних металів з фтором ( $FeF_3, NiF_2, NbF_5, TiF_3$ ) теж використовують (як і оксиди) при створенні  $MgH_2$  – нанокомпозитів [61-64] для покращення їх водневосорбційної кінетики за рахунок комбінації каталітичної дії перехідного металу і особливих властивостей фтористого поверхневого шару, який підвищує реактивність по відношенню до водню і захищає матеріал від пасивації. Так, композит  $MgH_2 - 5\%мол. FeF_3$  [61] абсорбує при температурі  $300^{\circ}C$  і тиску водню 10 бар 3,5 %ваг. $H_2$  за 10 хвилин. Добавка  $FeF_3$  сприяла також суттєвому зниженню термічної стійкості композиту і, як наслідок, зниженню температури десорбції на 160 градусів (у випадку  $NiF_2$  – на  $75^{\circ}$ ).

Серед досліджень композитів гідридних систем  $MgH_2 - X$  ( $X = LaNi_{0,5}, Mg_{17}Al_{12}, ZrCrNi, (Sr,Ca)_2AlH_7, LiAlH_4, NaAlH_4, NaBH_4, VH_{0,81}, TiH_2, Mg_2Ni$ ) [65-71], в яких повідомляється про позитивний вплив різних сплавів-добавок до  $MgH_2$  на кінетику гідрування/дегідрування, особливої уваги заслуговують результати [71]. Вони вказують на можливість виготовити механохімічним методом воденьсорбуючий матеріал не тільки з хорошою кінетикою його гідрування/дегідрування, але і з пониженою термодинамічною стабільністю, підібравши відповідну добавку до  $MgH_2$  (в даному випадку автори використовували сполуки  $TiH_2$  і  $Mg_2Ni$ , з яких кожна сприяла зниженню температури початку десорбції водню до  $190^{\circ}C$ ).

В 1995 році Чен та Вільямс [72] отримують  $MgH_2$  помелом порошку магнію в середовищі водню під тиском (тобто механохімічним методом РМС) і відзначають досить повільний характер процесу механохімічного гідрування магнію в порівнянні з гідруванням  $Ti$  чи  $Zr$ . Пізніше Бобетом [73] досліджено вплив газового середовища на кінетику гідрування/дегідрування матеріалу, який отримують помелом порошку магнію з різними домішками перехідних металів  $Co, Ni$  та  $Fe$ . Як показали



## **Зберігання водню**

електронмікроскопічні спостереження, механічне подрібнення магнію в атмосфері водню відбувається значно швидше, ніж в інертній атмосфері ( Ar): за 5 годин помелу вихідний розмір часток порошку Mg 50 мікрон зменшується в атмосфері водню до 5 мікрон (тобто в 10 разів), а в атмосфері Ar – лише до 40 мікрон (на 20%). Механічний сплав Mg + 10%ваг.Co, отриманий помелом в атмосфері водню (під тиском 1,1 МПа) на протязі 2 годин продемонстрував в першому циклі більш швидку кінетику абсорбції/десорбції водню при температурі 623 К в порівнянні з таким же МА, який отримано механообробкою в аргоні на протязі 5 годин. Перший МА абсорбував 5,5 %ваг.H<sub>2</sub> за 25 хвилин, а другий - лише 3,2 %ваг. за 5 годин [ 73 ]. Добавка перехідного металу до магнію суттєво підвищує ступінь його подрібнення і перетворення в гідрид, покращує водневосорбційні властивості.

### **Застосування методу РМС для отримання гідридів магнію і його сплавів з низькою температурою дисоціації**

Рівноважна температура дисоціації MgH<sub>2</sub> у відповідності до ізобарного перерізу діаграми стану Mg – H при тиску 0,1 МПа складає 561 К ( 288<sup>0</sup>С) [74, 75 ].

При вирішенні задачі зниження температури дисоціації MgH<sub>2</sub> більшість дослідників використовує в якості вихідного матеріалу комерційний MgH<sub>2</sub> (у вигляді композиту з високим вмістом гідридної фази  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> і малим вмістом інших фаз, серед яких Mg і MgO), або ж MgH<sub>2</sub>, який дослідники отримують в лабораторних умовах шляхом прямого гідрування із газової фази (також у вигляді композиту). Перебування на повітрі після отримання цих вихідних композитів приводить до того, що температура розкладу в стандартних умовах їх гідридної фази  $\beta$ - MgH<sub>2</sub> виявляється суттєво вищою за рівноважну температуру 288<sup>0</sup>С. Так, за даними ізобаричних DSK вимірювань [ 41 ] розклад комерційного гідриду  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> фірми Th. Goldschmidt AG починається лише при температурі 438<sup>0</sup>С з піком DSK-кривої при температурі 447<sup>0</sup> С (вимірювання проводились при тиску водню 0,2 МПа і швидкості нагріву зразку 20 Kmin<sup>-1</sup>), а в дослідженні [ 25 ] пік ДСК кривої розкладу MgH<sub>2</sub> у атмосфері водню при тиску 0,1 МПа спостерігали при температурі 434<sup>0</sup>С. Як встановлено в [76], інтенсивне виділення водню, що засвідчує про початок розкладу MgH<sub>2</sub>, отриманого гідруванням із газової фази і перебувавшого на повітрі більше ніж 5 годин, починається при температурі 443<sup>0</sup>С. Аналіз досліджень, виконаних в останні 10 років, показав, що саме цю підвищену в порівнянні з рівноважною температурою розкладу гідридної фази  $\beta$ - MgH<sub>2</sub> композитів різні автори намагаються знизити шляхом їх механічної обробки в

## *Зберігання водню*

присутності різних домішок (перехідних металів і їх оксидів, фторидів, графіту і інш.). Однак роботи, в яких таким шляхом вдалося знизити температуру розкладу комерційного  $MgH_2$  (або  $MgH_2$ , отриманого гідруванням із газової фази) нижче  $290^{\circ}C$  при рівноважному тиску водню 0,1 МПа, тобто знизити відповідну цьому тиску рівноважну температуру дисоціації  $MgH_2$ , що складає  $288^{\circ}C$ , практично відсутні. В той же час із вимог до сплавів- накопичувачів водню виходить, що придатним до практичного використання може бути той гідрид магнію, котрий при нагріванні до температури  $100-150^{\circ}C$  зможе забезпечити в системі тиск водню суттєво вище ніж 0,1 МПа. Таким чином, практика вимагає зниження рівноважної температури розкладу  $MgH_2$  при тиску 0,1 МПа більш ніж в два рази (з  $288$  до  $100 - 150^{\circ}C$ ). Саме така задача, що поставлена практикою, вимагає ще і сьогодні свого вирішення, так як повністю вона дослідниками ще не вирішена. Вирішити цю задачу механічною обробкою комерційного  $MgH_2$  в присутності різних домішок, як показав досвід, практично неможливо, так як цей спосіб не дозволяє в процесі обробки здійснити суттєве механічне легування і тим самим змінити стехіометричний склад гідридної фази композиту в напрямку суттєвого зниження її ентальпії, без чого неможливо знизити і її рівноважну температуру розкладу.

Інший підхід [3,4,76,84] до вирішення вказаної задачі полягає в тому, що формування необхідної структури і комплексу властивостей (воденьсорбційних, термодинамічних, електронних) гідридної фази композиту необхідно здійснювати не після її отримання (наприклад, беручи комерційний  $MgH_2$ ), а безпосередньо в процесі самого отримання, формуючи одночасно необхідну структуру і склад поверхні. Новий важливий аспект цього підходу полягає в тому, що вибір легуючих елементів здійснюється з врахуванням встановленої кореляції [ 4 ] між термічною стабільністю металогідриду та ступенем іонності його метал-водневих зв'язків. У відповідності до цієї кореляції для зниження температури дисоціації металогідриду слід обирати легуючий елемент, який спроможний знизити іонну складову його хімічних зв'язків метал-водень. Підхід базується на використанні методу РМС для отримання механічного сплаву або композиту, що містить гідридну фазу на основі магнію з комплексом характеристик, що задовільняють вимогам до сплавів-накопичувачів водню.

Серед відомих методів отримання гідриду магнію метод реактивного механічного сплавлення вважається найбільш перспективним з точки зору його можливостей у формуванні в процесі синтезу необхідних властивостей і характеристик механічного сплаву. Поєднання, наприклад, цього методу з добавками 3d-металів дозволяє отримувати воденьсорбуючий матеріал з покращеною кінетикою гідрування-

дегідрування [ 73 ] та зниженою термічною стабільністю [ 77 ], що важливо для його практичного застосування. Дослідженнями механічних сплавів систем Mg-Ti-H, Mg-Mn-H, Mg-Fe-H, Mg-Ni-H, Mg-Mn-Ni-H [77-81 ] показано, що реактивне механічне сплавлення (РМС) є тим способом одностадійного отримання гідридної фази  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, котрий дозволяє досягти поєднання зниженої температури її розкладу, швидкої кінетики сорбції-десорції водню і достатньо високої водневоїємності механічного сплаву. Як показали проведені досліді, досягти поєднання вказаних характеристик, необхідних для практичного використання MgH<sub>2</sub>, вдається завдяки тому, що цей метод (РМС) отримання гідриду магнію, на відміну від інших методів, дозволяє водночас з процесом гідрування здійснювати процеси диспергування і механічного легування, за допомогою яких можна суттєво впливати не тільки на термічну стійкість, але і через зміну об'ємних властивостей на термодинамічну стабільність і температуру розкладу гідридної фази, яку отримують[1,2,4,81]. Цей метод, крім того, дозволяє отримувати гідрид з необхідним розміром його часток (або кристалітів) в заданому структурному стані і з необхідним хімічним складом та станом поверхні, від яких можуть суттєво залежати воденьсорбційні, термодинамічні та електронні властивості гідридної фази  $\beta$ - MgH<sub>2</sub> композиту, що отримують.

Нижче подано основні результати роботи авторів даного огляду з механохімічного синтезу та досліджень нових металогідридних матеріалів для зберігання водню (в першу чергу на основі Mg та Ti) з метою їх практичного використання у водневій енергетиці.

### **Термічна стійкість і воденьсорбційні властивості гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву, отриманого реактивним помелом суміші Mg+10%ваг. Ti**

Метод реактивного механічного сплавлення в поєднанні з механічним легуванням та механічним диспергуванням дозволяє суттєво впливати на воденьсорбційні властивості отриманих гідридів та їх термічну стабільність. В даній роботі методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) було вивчено вплив малої домішки перехідного металу Ti на воденьсорбційні властивості і температуру розкладу гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву (МС1), який отримано реактивним помелом суміші Mg+10%ваг.Ti в середовищі водню під тиском 1,2 МПа. Чи зберігається у другому і наступних циклах дегідрування-гідрування виявлений в першому циклі ефект зниження температури розкладу вищезгаданої гідридної фази композиту (МС1) – це важливе питання також було предметом вивчення в роботі.

Методом рентгенівської дифрактометрії визначено фазовий склад композиту, а його мікроструктуру і хімічний стан поверхні досліджено відповідно методами растрової електронної мікроскопії і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Реактивний помел проводили в кульовому млині на протязі 5 годин при швидкості обертання 1200 об/хв., а співвідношення маси куль до маси суміші складало 15:1. Воденьсорбційні властивості і

## Зберігання водню

термічну стійкість гідридної фази  $MgH_2$  отриманого МС1 досліджували методом волюмометричної ТДС на комп'ютеризованій установці, яка дозволяє визначати кількість десорбованого водню із зразку, що *нагрівається в середовищі водню при його постійному нормальному тиску зі швидкістю 5град./хв.* Для порівняння тим же ТДС методом досліджено термічну стійкість гідридної фази  $MgH_2$  МС2, отриманого в тому ж кульовому млині, але без додавання Ті, а також гідриду  $MgH_2$ , який отримано прямим гідруванням із газової фази. Криві (1) і спектри (2) десорбції водню з вказаних гідридних фаз приведені відповідно на рисунках 1,2 і 3.

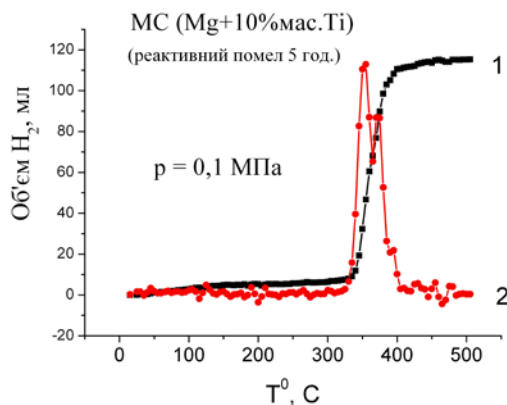


Рис.1. Крива (1) та спектр (2) термодесорбції водню з гідридної фази  $\beta$ - $MgH_2$  механічного сплаву Mg + 10 % мас. Ті, отриманого РМС

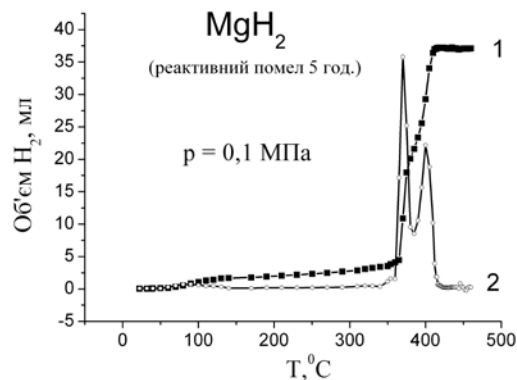


Рис.2. Крива (1) та спектр (2) термодесорбції водню з гідридної фази  $\beta$ - $MgH_2$ , отриманої реактивним помелом на протязі 5 годин

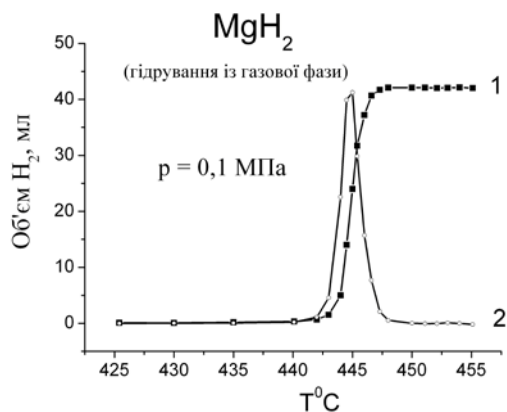


Рис.3. Крива (1) та спектр (2) термодесорбції водню з гідридної фази  $\beta$ - $MgH_2$ , отриманої гідруванням із газової фази

## Зберігання водню

Інтенсивне виділення водню з вказаних гідридних фаз, як видно з приведених на рисунках кривих десорбції, починається відповідно при 330, 350 і 443<sup>0</sup>С. Таким чином, застосування методу реактивного помелу Mg з домішками Ti дозволяє отримати нанокompозит (з розміром кристалітів 25 нм) і знизити температуру початку розкладу його гідридної фази  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> в середовищі водню при його нормальному тиску на 113<sup>0</sup>. Отриманий воденьсорбуючий матеріал при нагріванні десорбує 4,8 % ваг. H<sub>2</sub> за 6 -8 хвилин при температурі 330<sup>0</sup>С і тиску водню 0,1 МПа і при охолодженні повністю ресорбує весь (десорбований при нагріванні) водень, не зважаючи на відносно низький для сорбції водню магнієм тиск і температуру (0,1 МПа, 230<sup>0</sup>С). Показано, що спосіб отримання MgH<sub>2</sub> впливає на локалізацію водню в гідриді і, як наслідок, на його термічну стійкість. Встановлено залежність останньої і температури розкладу гідридної фази МС, отриманого реактивним помелом, від ступеня його диспергування. Титан, який додається до Mg, прискорює процес диспергування і, як показав РФС –аналіз, сприяє зменшенню адсорбованих на поверхні часток порошку МС кисеньвміщуючих груп (про що свідчить зменшення інтенсивності піку „а” на 1s-спектрі кисню, що відповідає цим групам, на рис.4), які блокують каталітичні центри і стримують дисоціативну хемосорбцію водню. Крім того, Ti з намотим залізом (за даними рентгенофазового аналізу) утворює в процесі синтезу гідриду MgH<sub>2</sub> на поверхні його часток плівку інтерметалічної сполуки TiFe, яка володіє сильним каталітичним ефектом [ 4 ] і сприяє зниженню термічної стійкості і покращенню кінетики десорбції-сорбції водню з гідридної фази композиту.

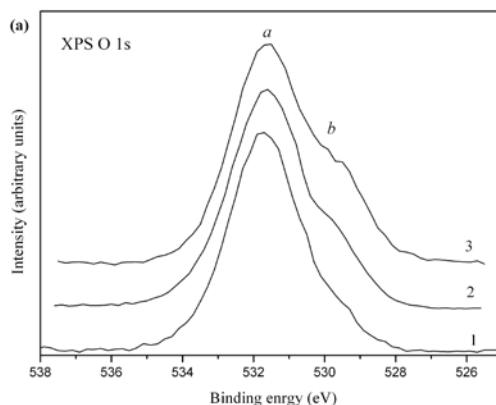


Рис.4. Рентгенівські фотоелектронні 1s-спектри остівних рівнів кисню від зразків механічних сплавів, отриманих реактивним помелом порошоків: (1) Mg, (2)Mg+5%мас.Ti, (3) Mg+10%мас.Ti

Отриманий композит продемонстрував гарну поведінку при циклуванні в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа. Дослідження десорбції-ресорбції водню в перших 5-ти циклах дегідрування-гідрування (нагрівання-охолодження зразку) показали, що встановлений в першому циклі ефект зниження температури розкладу гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву не зникає і спостерігається в другому і

## Зберігання водню

наступних циклах (рис.5) при практично незмінній водневій ємності. 4,8%ваг. H<sub>2</sub>.

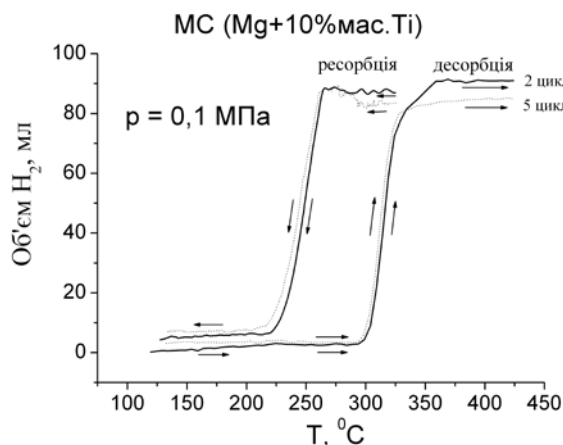


Рис.5. Криві десорбції (1 і 2) і сорбції (3 і 4) водню з гідридної фази  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, виміряні на протязі другого (1 і 3) та п'ятого (2 і 4) циклів нагріву-охолодження

З метою встановлення оптимального вмісту добавки Ті тим же методом РМС отримано механічний сплав Mg + 5 % мас. Ті і досліджено його воденьсорбційні властивості і термічна стійкість. На відміну від механічного сплаву Mg + 10 % мас. Ті, який в усіх перших циклах десорбції-сорбції при охолодженні сплаву поглинав практично весь десорбований при його нагріванні водень, механічний сплав Mg + 5 % мас. Ті при його охолодженні в першому циклі поглинув лише близько половини десорбованого водню. Така ж картина спостерігалась у другому і третьому циклах нагрівання – охолодження МС. Таким чином, проведені дослідження засвідчили, що отриманий методом РМС механічний сплав магнію з 5% мас.Ті продемонстрував більш низьку за МС Mg + 10 % мас. Ті спроможність поглинати водень **при нормальному тиску водню в реакторі**, тобто більш низькі воденьсорбційні характеристики, і що цей склад механічного сплаву не є оптимальним з точки зору забезпечення комплексу необхідних характеристик для його (МС) практичного застосування при нормальних умовах.

### Дослідження впливу механічного диспергування на воденьсорбційні та термодинамічні характеристики $\gamma$ -гідриду TiH<sub>1,9</sub> методом волюмометричної термодесорбційної спектроскопії

Питанню впливу дисперсності на фазові рівноваги в системах метал-водень присвячена значна кількість робіт, в той час як дослідження впливу механічного диспергування на температуру  $\gamma \rightarrow \beta$  (TiH<sub>2</sub> → TiH) фазового перетворення, ентальпію утворення гідриду  $\gamma$ -TiH<sub>2</sub> і на інші термодинамічні характеристики гідридів системи

## Зберігання водню

титан-водень практично відсутні. Актуальність таких досліджень продиктована потребою атомної та водневої енергетики, порошкової металургії в гідридах титану як із зниженою, так і з підвищеною термічною стійкістю і термодинамічною стабільністю. В той же час можливість використання механічного диспергування (разом з механічним легуванням) для формування в процесі синтезу необхідних кінетичних та термодинамічних характеристик гідриду титану все ще недостатньо вивчена [82,83].

Методами волюмометричної термодесорбційної спектроскопії (ТДС) та рентгенівської дифрактометрії досліджено вплив механічного диспергування в умовах високоенергетичного помелу  $\gamma$ -гідриду  $TiH_{1,9}$  на його воденьсорбційні і термодинамічні характеристики, температуру та характер  $\gamma \rightarrow \beta$  фазового перетворення при ізобаричному нагріванні зразку в атмосфері водню зі швидкістю  $1^{\circ}/\text{хв}$ . Проведена модернізація волюмометричної установки для вивчення ізобаричним методом процесів сорбції-десорбції водню металами та сплавами дозволила вперше отримати ізобари термодесорбції водню (рис.6 і 7) в області  $\gamma$  і  $\beta$  фаз системи  $Ti - H_2$  при тисках водню в реакторі вищих ніж атмосферний (1,0 атм., 2,5 атм., 3,15 атм., 4,5 атм.).

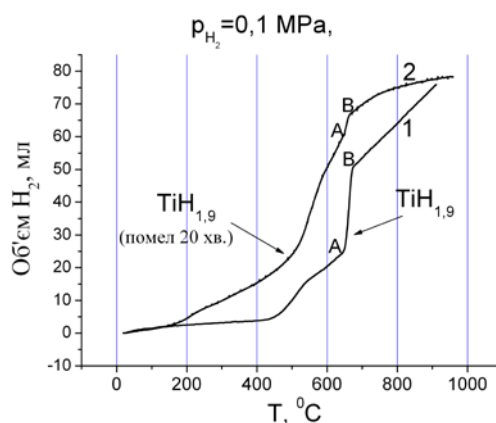


Рис.6. Ізобари термодесорбції водню з вихідного (1) і механічно диспергованого (2) гідриду  $TiH_{1,9}$  при тиску водню 0,1 МПа

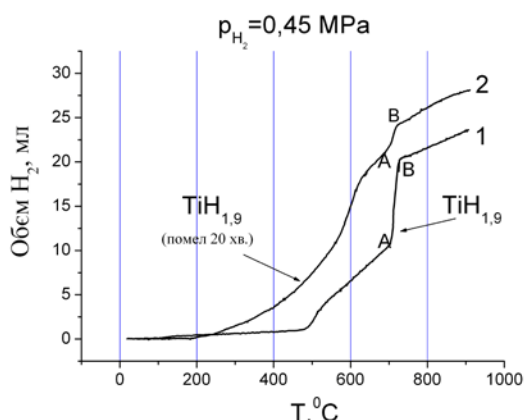


Рис.7. Ізобари термодесорбції водню з вихідного (1) і механічно диспергованого (2) гідриду  $TiH_{1,9}$  при тиску водню 0,45 МПа

## Зберігання водню

Ці експериментальні дані, отримані на вихідному та механічно диспергованому на протязі 20 хвилин в шаровому планетарному млині гідриду титану, використані для визначення термодинамічних характеристик (ентальпії та ентропії утворення  $\gamma$ -гідриду із твердого розчину водню в ОЦК титані) по залежності величини рівноважного тиску дисоціації від зворотної температури (рис.3). Проведені дослідження показали, що високоенергетична дія на протязі 20 хвилин на порошок гідриду титану, що супроводжується зростанням питомої поверхні зразків від 0,13 до 8,58 м<sup>2</sup>/г і накопиченням великої кількості різного роду дефектів та спотворень кристалічної ґратки, призводить до суттєвого перерозподілу водню по місцям його стійкого перебування в ґратці диспергованого  $\gamma$ -гідриду титану і, як наслідок, до помітного ( $\approx$  на 270<sup>0</sup>) зниження температури початку виділення водню при нагріванні зразку, тобто до зниження термічної стійкості механічно активованого TiH<sub>1,9</sub>. В той же час температура  $\gamma \rightarrow \beta$  фазового перетворення в умовах ізобаричного нагрівання зразку гідриду в атмосфері водню змінюється в результаті механічного диспергування не суттєво, всього на декілька градусів в сторону зменшення (див. рис.6 і 7). Встановлено, що високоенергетичний помел порошку TiH<sub>1,9</sub> призводить до ефекту зниження ентальпії утворення  $\gamma$ -гідриду від 248 кДж/моль Н<sub>2</sub> до 172 кДж/моль Н<sub>2</sub> (про що свідчить зменшення нахилу прямої Вант-Гоффа для диспергованого TiH<sub>1,9</sub> на рис.8).

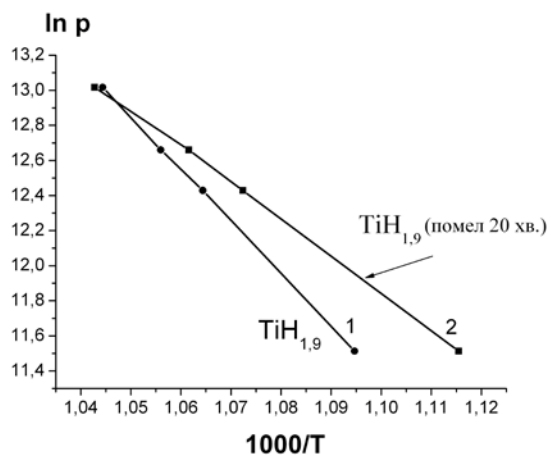


Рис.8. Залежність рівноважного тиску водню від оберненої температури для вихідного (1) і диспергованого (2) гідриду TiH<sub>1,9</sub>

Важливо відзначити, що виявити вплив механічного диспергування на ентальпію утворення  $\gamma$ -гідриду титану за зміною нахилу кривих Ван-Гоффа не вдається без врахування гістерезису температур  $\gamma \rightarrow \beta$  фазового переходу, який має місце (див. таблицю), тобто якщо температури вказаного фазового переходу, що відповідають різним квазірівноважним тискам водню визначати тільки за ізобар



## Зберігання водню

десорбції (або тільки за ізобар сорбції). Це дослідження, проведене на модернізованій установці, засвідчило, що термодинамічні характеристики гідридів можна визначати не тільки отримав експериментально р-с-Т криві (ізотерми десорбції-сорбції), але і отримуючи ізобари десорбції-ресорбції водню з гідриду волюмометричним методом ТДС при низькій швидкості нагріву зразку.

### Дослідження впливу механічного диспергування на термічну стійкість та температуру розкладу гідридної фази $\beta$ – $MgH_2$ композитів, отриманих різними способами

Як відомо, роль домішок перехідних металів (ПМ) у зниженні температури дисоціації гідридної фази механічних сплавів  $Mg$ +ПМ, отриманих РМС, полягає, в основному, у збільшенні ступеня диспергування МС і позитивному впливі на хімічний стан їх поверхні. Проте очевидним є той факт, що при отриманні гідриду магнію реактивним механічним сплавленням в ефект зниження температури розкладу гідридної фази отриманих МС робить внесок не тільки процес механічного легування (перехідними металами в нашому випадку), але і процес механічного диспергування, який протікає одночасно з процесом легування, і вимірюваний ефект зниження температури є сумарним ефектом. Тому метою даного дослідження було виділення з вказаного сумарного ефекту зниження температури тієї частини, що обумовлена тільки механічним диспергуванням. Для цього отримано гідрид  $\beta$ -  $MgH_2$  гідруванням із газової фази порошку магнію, а також методом РМС з використанням того ж самого порошку магнію. Потім було проведено диспергування першого з вказаних гідридів  $MgH_2$  і обидва з отриманих гідридів досліджено методами XRD, SEM, TDS і XPS.

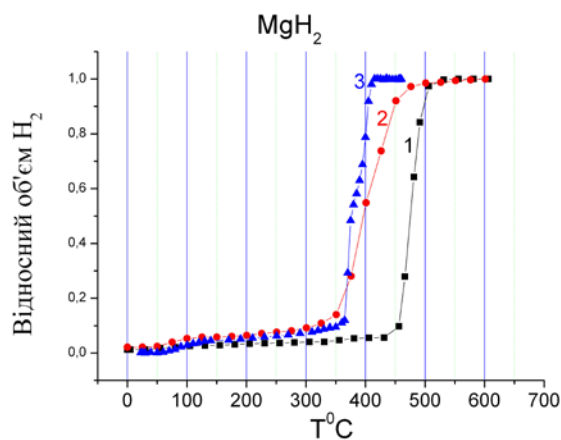


Рис.9. Криві десорбції водню з гідридної фази  $\beta$  -  $MgH_2$  трьох композитів: (1) – отриманого гідруванням із газової фази; (2) – отриманого гідруванням із газової фази і диспергованого на протязі 20 хв.; (3) – отриманого РМС

## Зберігання водню

Як видно з рисунку 9, інтенсивне виділення водню і пов'язаний з ним розклад гідридної фази  $\beta$ -  $MgH_2$  композиту, який отримали гідруванням з газової фази, починається при температурі  $440^{\circ}C$ , а розклад гідридної фази цього ж композиту після його диспергування в кульовому млині на протязі 20 хвилин - при температурі  $340^{\circ}C$ , тобто при більш низькій (на 100 градусів) температурі, що вказує на зниження термічної стійкості гідридної фази  $\beta$ -  $MgH_2$  композиту внаслідок його механічного диспергування. Розклад гідридної фази  $\beta$ -  $MgH_2$  композиту, отриманого РМС, як видно з цього ж рисунку 9, починається при температурі  $360^{\circ}C$ , яка на 80 градусів нижче за температуру  $440^{\circ}C$  початку розкладу фази  $\beta$ -  $MgH_2$ , отриманої ГГФ. Таким чином, диспергування порошку магнію під час самого синтезу гідридної фази методом РМС, як і диспергування гідридної фази після її отримання методом ГГФ, теж призводить до суттєвого зниження її термічної стійкості. Слід відзначити, що вказане зниження температури розкладу гідридної фази (80 і 100 градусів) і її термічної стійкості корелює із зменшенням середнього розміру зерна у композитів в результаті їх диспергування, який розраховували за величиною питомої поверхні, визначеної методом БЕТ. Такий висновок можна зробити, якщо зіставити величину  $1,1 \text{ м}^2/\text{г}$  питомої поверхні і  $3,2 \text{ м}$  середнього розміру зерна у вихідного композита, отриманого ГГФ, з відповідними величинами  $5,1 \text{ м}^2/\text{г}$  і  $0,8 \text{ м}$  у композита, отриманого РМС, та  $6,3 \text{ м}^2/\text{г}$  і  $0,6 \text{ м}$  у композита, отриманого ГГФ і після цього диспергованого 20 хв.

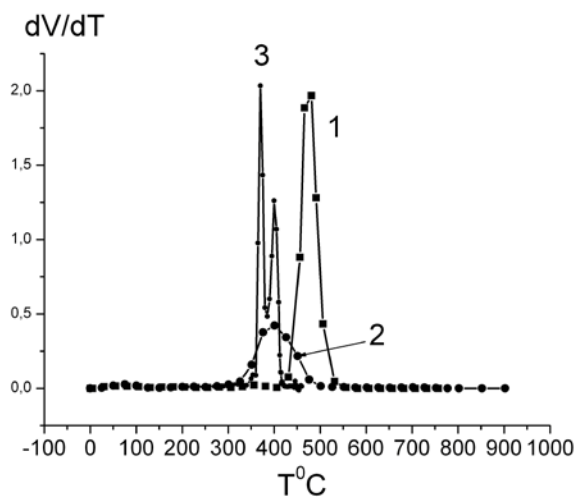


Рис.10. Спектри десорбції водню з гідридної фази  $\beta$ -  $MgH_2$  трьох композитів: (1) – отриманого гідруванням із газової фази; (2) – отриманого гідруванням із газової фази і диспергованого на протязі 20 хв.; (3) – отриманого РМС

Розглядаючи наведені на рисунку 10 спектри термодесорбції водню з отриманої ГГФ гідридної фази  $\beta$ - $MgH_2$  до і після диспергування можна помітити, що вони

## Зберігання водню

складаються з одного піку, в той час як такий же спектр гідридної фази  $\beta$ - $\text{MgH}_2$ , що отримана методом РМС на протязі 5 годин помелу, суттєво відрізняється від попередніх спектрів і складається вже з двох піків. Більш складний характер спектру термодесорції, який складається з двох піків, вказує і на більш складний характер процесу гідрування порошку магнію методом РМС, в результаті якого відбувається більш суттєвий і складний перерозподіл атомів водню по місцях його локалізації в ґратці гідриду. Підмічено, що із зменшенням розміру частинок порошку механічного сплаву (наприклад, при збільшенні часу помелу) на відповідному цьому сплаву спектрі термодесорції водню можна спостерігати збільшення амплітуди низькотемпературних піків і зменшення амплітуди високотемпературних, що відображає зниження при цьому термічної стабільності гідридної фази МС.

Таким чином, **механізм впливу процесу механічного диспергування на термічну стійкість гідридної фази  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  композитів**, отриманих способами, що відрізняються (ГГФ та РМС), за своїм характером теж відрізняється і обумовлює відмінність деяких властивостей ( в першу чергу, властивостей приповерхневого шару часток гідридної фази), яких набувають в процесі диспергування такі композити. Одну з таких відмінностей встановлено при дослідженні термодесорції водню з гідридної фази  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  двох композитів ( отриманого ГГФ і диспергованого 20 хв. та отриманого РМС) після довготривалої на протязі 19 місяців їх витримки на повітрі. Було помічено, що фазовий склад композиту, отриманого РМС, після вказаної витримки на повітрі суттєво змінився ( $\text{MgH}_2$  перетворився на  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) і загубив свої первісні воденьсорбційні властивості, в той час як композит, отриманий ГГФ і диспергований 20 хв. за фазовим складом практично не змінився і не втратив водневоємність. Крива термодесорції водню з гідридної фази  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  цього композиту приведена на рисунку 11.

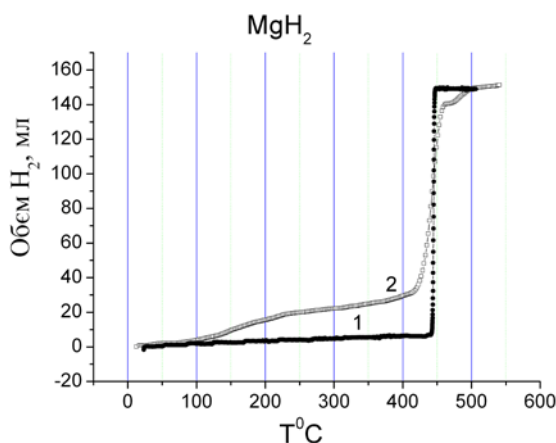


Рис.11. Криві десорбції водню з гідриду  $\text{MgH}_2$ , що отримано прямим гідруванням із газової фази (1) та з такого ж гідриду  $\text{MgH}_2$  після 19 місяців витримки на повітрі (2)

## Зберігання водню

Видно, що довготривала витримка на повітрі призвела до зміщення кривої десорбції в бік високих температур майже на 100 градусів, яке вказує на підвищення термічної стійкості гідридної фази. Це може бути наслідком утворення на поверхні гідридної фази оксидного шару, який стримує десорбцію водню так само, як і перетворення  $MgH_2$  на  $Mg(OH)_2$ . Цей поверхневий оксид, як засвідчив проведений експеримент, очевидно відрізняється від такого на поверхні гідридної фази, отриманої РМС, за своїм хімічним складом або хімічним станом.

Ще один експеримент засвідчив, що вплив процесу механічного диспергування на термічну стійкість і температуру розкладу гідридної фази  $\beta$ -  $MgH_2$  композитів, отриманих ГГФ та РМС методами, відбувається, в першу чергу, через його вплив на хімічний склад та стан поверхневого шару часток гідриду магнію. Якщо отриманий ГГФ композит виймали з реактора на повітря і витримували всього 20 хвилин, то спостерігали підвищення температури початку розкладу його гідридної фази з 360 до 375<sup>0</sup>С (крива десорбції водню (2) на рис.12), а при витримці зразку композиту на повітрі більше 5 годин - підвищення температури з 360 до 440<sup>0</sup>С (крива десорбції водню (3) на рис.12).

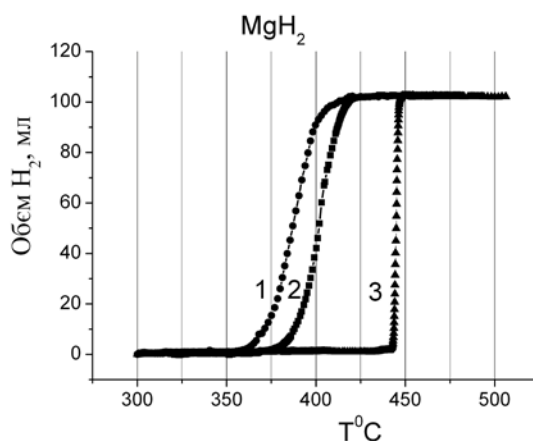


Рис. 12. Крива десорбції водню з гідридної фази  $\beta$ -  $MgH_2$  композиту, який після виготовлення: - не мав контакту з повітрям (1);  
- мав контакт з повітрям на протязі 20 хвилин (2);  
- перебував на повітрі більше 5 годин (3).

Цим експериментом встановлено залежність температури розкладу гідридної фази  $\beta$ -  $MgH_2$  від часу її витримки на повітрі. Отже, відзначене вище підвищення температури розкладу (і відповідно термічної стійкості) гідридної фази, яка мала після її отримання контакт з повітрям, може бути обусловлене крім іншого і взаємодією вуглець - та кисеньвміщуючих груп, а також гідроксильних груп та води з поверхнею часток гідридної фази, що входить до складу досліджених композитів. Вказані групи, як

## ***Зберігання водню***

відомо, вважаються каталітичними ядами, які інгібують процес рекомбінації атомів водню на поверхні гідридної фази і, як наслідок, суттєво гальмують її розклад. Експериментальним підтвердженням сказаного може бути такий факт. Витримка на повітрі більше 5 годин зразків композитів, отриманих РМС, не приводить до підвищення температури розкладу їх гідридної фази ( $360^{\circ}\text{C}$ ), як це можна було спостерігати у вищевідміченому випадку гідридної фази, отриманої ГГФ. В той же час отримані методом XPS 1s-спектри кисню зразків цього гідриду магнію (отриманого РМС) показують присутність значно меншої кількості адсорбованих кисеньвміщуючих груп атомів в порівнянні із зразком гідриду  $\text{MgH}_2$ , отриманого ГГФ.

\* \* \*

Проведено детальний аналіз досягнутих багатьма дослідниками в останні роки результатів покращення кінетики утворення та зниження температури дисоціації  $\text{MgH}_2$  з використанням різних способів його обробки та отримання. Вказаний аналіз і результати власних експериментальних досліджень методами XRD, SEM, XAS, XPS, TDS воденьсорбційних характеристик та термічної стабільності гідриду магнію у складі композитів, отриманих різними способами, дозволили:

- оцінити ефективність застосованих способів для отримання  $\text{MgH}_2$  з комплексом необхідних для його практичного використання характеристик і зробити аргументований вибір найбільш перспективного одностадійного методу його синтезу - методу РМС, який в принципі дозволяє отримати всі необхідні для практичного використання робочі характеристики;

- розробити модель воденьсорбуючого нанокompозитного матеріалу, зокрема встановити фізичну природу особливих водень-сорбційних властивостей (покращеної активації, більш низької температури розкладу) металогідридів в наноструктурованому, сильно розупорядкованому стані. В її основі лежить експериментально виявлена кореляція між переносом заряду від металу до водню (ступенем іонності хімічного зв'язку) і термічною стабільністю гідриду. Експериментально показано, що при диспергуванні і структурному розупорядкуванні ступінь іонності хімічного зв'язку, а звідси і стабільність металогідридів, знижуються. Даний результат використаний при розробці методу механохімічного синтезу ряду гідридних сплавів на основі магнію і титану із зниженими температурами розкладу з метою їх використання в системах збереження водню.

Синтезовано РМС композити  $\text{Mg}+5\%\text{ваг.Ті}$  та  $\text{Mg}+10\%\text{ваг. Ті}$  і досліджено їх воденьсорбційні властивості і термічна стабільність. Показано, що добавка титану призводить до:

## **Зберігання водню**

- збільшення ступеню перетворення  $Mg \rightarrow MgH_2$ ;
- зниження температури розкладу гідридної фази композитів на 110-115 °С при тиску водню в реакторі 0,1МПа;
- покращення кінетики гідрування-дегідрування Mg;
- збільшення циклічної стійкості композиту.

Розроблено волюмометричну установку для вивчення ізобаричним методом процесів сорбції-десорбції водню металами та сплавами при тисках водню в реакторі вищих ніж атмосферний. Досліджено вплив механічного диспергування в умовах високоенергетичного помелу  $\gamma$ -гідриду  $TiH_{1,9}$  на його воденьсорбційні і термодинамічні характеристики, температуру та характер  $\gamma \rightarrow \beta$  фазового перетворення при ізобаричному нагріванні зразку в атмосфері водню зі швидкістю 1<sup>0</sup>/хв. Встановлено, що високоенергетичний помел порошку  $TiH_{1,9}$  призводить до ефекту зниження ентальпії утворення  $\gamma$ -гідриду від 248 кДж/моль  $H_2$  до 172 кДж/моль  $H_2$ .

Методами ТДС та РФС досліджено вплив механічного диспергування на воденьсорбційні властивості та термічну стійкість дигідриду магнію, отриманого різними способами: ГГФ та РМС. Встановлено спричинене диспергуванням збільшення питомої поверхні та суттєвий в обох випадках перерозподіл водню по місцях його локалізації в решітці  $MgH_2$ . Показано, що 20 хвилин помелу  $MgH_2$  в кульовому млині зі швидкістю 1630об./хв.(без каталітичної добавки) призводить до помітного зниження температури початку його розкладу в кожному з вказаних способів отримання (на 100 та 80 градусів для випадку гідрування з газової фази та РМС відповідно), отже і до помітного зниження його термічної стійкості.

### **Перелік посилань:**

1. Delchev P., Solsona P., Drenchev B. at.el. Direct hydriding of  $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$  by reactive mechanical milling in Hydrogen atmosphere and influence of particle size on the dehydriding reaction. J.of Alloys and Comp. 2005; 388: 98-103.
2. Spassov T., Rangelova V., Solsona P. at.el. Hydriding/dehydriding properties of nanocrystalline  $Mg_{87}Ni_3Al_3M_7$ (M=Ti,Mn,Ce,La) alloys prepared by ball milling J. of Alloys and Comp. 2005;398: 139-144
3. Ershova O., Dobrovolsky V., Solonin Yu., Morozova R. About manner and mechanisms of reduction of thermal firmness of Mg, Ti, Y- based mechanical alloys.Proceed.of IX Int. Conf. Hydrogen Mater. Science & Chem. of Carbon Nanomater. (ICHM'S 2005). Sevastopol, Ukraine.
4. Dobrovolsky V.D., The Correlation between ionicity of metal-hydrogen bonds in

- hydrides and their thermal firmness In: Veziroglu T.N.et al. editors. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Materials, Springer, 2007. p. 421-428.
5. Морохов И.Д., Петин В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф. Структура малых металлических частиц. Усп.Физ. Наук 1981;133: 653 – 692
  6. Зубов В.И., Некоторые размерные эффекты и свойства ультрадисперсных систем Журнал. Всес. хим. общ. им. Менделеева 1991; 362: 133-136.
  7. Андриевский Р.А., Глезер А.М.. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1.Особенности структуры.Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления. ФММ 1999;88; 1: 50-73.
  8. Zaluska L., Zaluski A., Strom-Olsen J.O., Nanocrystalline metal hydrides J. Alloys Comp. 1997;253-254: 70-79.
  9. Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J.O.. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage J. Alloys Comp. 1999;288 : 217-225.
  10. Степанов А.А., Боронин А.И.. Свойства поверхности и гидрирование механических сплавов магния. Изв. СО АН СССР.Сер.хим.наук 1986;5; 2: 44-47
  11. Dobrovolsky V.D., Skorokhod V.V., Yendrzhevsky S.N. ,Sinelnichenko A.K , Khyzhun O.Yu. XPS Analysis of the surface condition of  $Ti_4Fe_2O_x$  . Int.J.Hydrogen Energy 1996;21; 11-12: 1061 -1064,
  12. Добро вольский В.Д., Ендржеевская С.Н., Синельниченко А.К., Скороход В.В. Термическая активация порошковых гидридообразующих сплавов на основе интерметаллида TiFe. Порошковая металлургия 1997; 9-10: 94 – 102;
  13. Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Skorokhod V.V., Khyzhun O.Yu. XPS and transmission electron microscopy of the multicomponent hydride-forming alloys for electrochemical applications J. of Alloys Comp. 1997; 253-254; 488-491.
  14. Констанчук И.Г., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В.. Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механохимическими методами . Успехи химии 1998; 67; 1 : 75-86.
  15. Клямки С.Н., Лукашев Р.В., Тарасов Б.П., Борисов Д.Н., Фокин В.Н., Яртысь В.А. Водородсорбирующие композиты на основе магния Материаловедение 2005; 9 : 53-56.
  16. Иванов Е.Ю., Констанчук И.Г., Степанов А.А., Болдырев В.В. Механические сплавы магния – новые материалы для водородной энергетики ДАН СССР 1986; 286; 2 : 385-388.
  17. Ivanov E., Konstanchuk I., Stepanov A., Boldyrev V. Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage J. Less-Com. Met. 1987; 131 : 25-29.
  18. Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J.O. nanocrystalline magnesium for hydrogen

- storage J. Alloys Compd. 1999;288 : 217-225.
19. Jensen T.R., Andreasen A., Vegge T., et al. Dehydrogenation kinetics of pure and nickel-doped magnesium hydride investigated by in situ time-resolved powder X-ray diffraction Int.J. Hydrogen Energy 2006;31 : 2052- 2062.
  20. Bystrzycki J., Czujko T., Varin R.A. Processing by controlled mechanical milling of nanocomposite powders Mg+X (X=Co, Cr, Mo, V, Y, Zr) and their hydrogenation properties. J. Alloys Compd. 2005; 404-406 : 507- 510.
  21. Song M.Y. Hydriding kinetics of a mechanically alloyed mixture Mg-10wt%Ni. Int.J. Hydrogen Energy 2003; 28 : 403-408.
  22. Ming Au. Hydrogen storage properties of magnesium based nanostructured composite materials. Materials Science and Engineering B 2005; 117 : 37-39.
  23. Imamura H., Sakasai N., Kaji Y. Hydrogen absorption of Mg-Based composites prepared by mechanical milling: Factors affecting its characteristics. J. Alloys Compd. 1996; 232: 218-223.
  24. Imamura H., Sakasai N., Fujinaga T. Characterization and hydriding properties of Mg-graphite composites prepared by mechanical grinding as new hydrogen storage materials. J. Alloys Compd. 1997; 253-254: 34-37.
  25. Imamura H., Tabata S., Shigetomi N. et al. Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium. J. Alloys Compd. 2002; 330-332: 579-583.
  26. Imamura H., Kusuhara M., Minami S. et al. Carbon nanocomposites synthesized by high-energy mechanical milling of graphite and magnesium for hydrogen storage. Acta Mater. 2003; 51: 6407-6414.
  27. Chen D., Chen L., Liu S. et al. Microstructure and hydrogen storage property of Mg/MWNTs composites. J. Alloys Compd. 2004; 372: 231-237.
  28. Shang C.X., Guo Z.X. Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of mechanically milled MgH<sub>2</sub>. J. Power Source. 2004; 129: 73-80.
  29. Dal Toè S., Lo Russo S., Maddalena A. et al. Hydrogen desorption from magnesium hydride-graphite nanocomposites produced by ball milling. Mater. Sci. Eng. 2004; B108: 24-27.
  30. Klyamkin S. N., Tarasov B.P., Straz E.L. et al. Ball milling synthesis and properties of hydrogen sorbents in magnesium hydride-graphite system. Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology 2005; 1 : 27-29.
  31. Wu C.Z., Wang P., Yao X. et al. Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride. J. Alloys Compd. 2006; 414: 259-264.
  32. Montone A., Grbovič J., Bassetti A. et al. Microstructure, surface properties and



- hydrating behaviour of Mg-C composites prepared by ball milling with benzene. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006; 31: 2088-2096.
33. Лукашев Р.В., Клямкин С.Н., Тарасов Б.П. Получение и свойства водород-аккумулирующих композитов в системе  $MgH_2$ -C. *Неорг. материалы* 2006 ; 42 ; 7: 803-810.
  34. Imamura H., Kitazawa I., Tanabe Y. et al. Hydrogen storage in carbon/Mg nanocomposites synthesized by ball milling. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007; 32: 2408-2411.
  35. Huang Z.G., Guo Z.P., Calka A. et al. Noticeable improvement in the desorption temperature from graphite in rehydrogenated  $MgH_2$ /graphite composite. *Mater. Sci. Eng.* 2007; A 447 : 180-185.
  36. Huang Z.G., Guo Z.P., Calka A. et al. Effects of carbon black, graphite and carbon nanotube additives on hydrogen storage properties of magnesium. *J. Alloys Compd.* 2007; 427: 94-100.
  37. Narayanan D.L., Lueking A.D. Mechanically milled coal and magnesium composites for hydrogen storage. *Carbon* 2007 ; 45: 805-820.
  38. Lillo-Ródenas M.A., Guo Z.X., Aguey-Zinsou K.F. et al. Effects of different carbon materials on  $MgH_2$  decomposition *Carbon*. 2008; 46: 126-137.
  39. Rud A.D., Lakhnik A.M., Ivanchenko V.G. et al. Hydrogen storage of the Mg-C composites. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008; 33: 1310-1316.
  40. Liang G., Huot J., Boily S., et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled  $MgH_2$  – Tm (TM=Ti,V,Mn,Fe,Ni) systems. *J. Alloys Compd.* 1999; 292 : 247-252.
  41. Huot J., Liang G., Schulz R. Mechanically alloyed metal hydride systems. *Appl. Phys. A* 72, 2001; 187-195.
  42. Huot J., Pelletier J.F., Liang G., Sutton M., Schulz R. Structure of nanocomposite metal hydrides. *J. Alloys Compd.* 2002; 330-332 : 727-731.
  43. Degouche Z., Goyette J., Bose T.K., Schulz R. Moisture effect on hydrogen storage properties of nanostructured  $MgH_2$  –V-Ti composite. *Int. J. Hydrogen Energy* 2003;28 : 983-988.
  44. Huot J., Pelletier J.F., Lurio L.B., Sutton M., Schulz R. Investigation of dehydrogenation mechanism of  $MgH_2$  –Nb nanocomposites. *J. Alloys Compd.* 2003;348 : 319-324.
  45. Bassetti A., Bonetti E., Pasquini L., Montone A., Grbovic J., Antisari V. Hydrogen desorption from ball milled  $MgH_2$  catalysed with Fe. *Eur. Phys. J. B* 43 2005 : 19-27.
  46. Lei Xie, Yang Liu, Xuanzhou Zhang et al. Catalytic effect of Ni nanoparticles on the desorption kinetics of  $MgH_2$  nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 2009; 482 : 388-392.

47. Varin R.A., Czujko T., Wronski Z.S. Thermal stability of Vale Inco nanometric nickel as a catalytic additive for magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>). *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009 ; 34 ; 8603-8610.
48. Imamura H., Yoshihara K., Yoo M., Kitazawa I., Sakata Y., Ooshima S. Dehydrogenating of Sn/MgH<sub>2</sub> nanocomposite formed by ball milling of MgH<sub>2</sub> with Sn. *Int. J. Hydrogen Energy* 2007; 32 : 4191-4194.
49. Imamura H., Tanaka K., Kitazawa I. et al. Hydrogen storage properties of nanocrystalline MgH<sub>2</sub> and MgH<sub>2</sub>/Sn nanocomposite synthesized by ball milling. *J. Alloys Compd.* 2009 ; 484 : 939-942.
50. Oelerich W., Klassen T., Borman R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. *J. Alloys Compd.* 2001; 315 : 237-242.
51. Barkhordarian G., Klassen T., Borman R. *Scripta Mater.* 2003 ; 49 : 213.
52. Barkhordarian G., Klassen T., Borman R. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content on hydrogen reaction kinetics of Mg. *J. Alloys Compd.* 2004; 364 : 242-246.
53. Hanada N., Ichikawa T., Fujii H. Catalytic effect of Ni nano-particle and Nb oxide on H<sub>2</sub>-desorption properties in MgH<sub>2</sub> prepared by ball milling. *J. Alloys Compd.* 2005; 404-406: 716-719.
54. Borgschulte A., Rector J.H., Dam B. et al. The role of niobium oxide as a surface catalyst for hydrogen absorption. *J. of Catalysis* 2005; 235 : 353-358.
55. Hugg P.-A., Dornheim M., Klassen T. et al. Thermal stability of nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J. Alloys Compd.* 2005; 404-406 : 499-502.
56. Aguey-Zinsou K.-F., Ares Fernandes J.R., Klassen T. et al. Using MgO to improve the (de)hydrogenating properties of magnesium. *Material Research Bulletin* 2006; 412 : 1118-1126.
57. Varin R.A., Czujko T., Wasmund E.B., Wronski Z.S. Hydrogen desorption properties of MgH<sub>2</sub> nanocomposites with nano-oxides and inco micrometric – and nanometric-Ni. *J. Alloys Compd.* 2007; 446-447 : 63-65.
58. Polanski M., Bystrzycki J., Plosinski T. The effect of milling conditions on microstructure and hydrogen absorption/ desorption properties of magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>) without and with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008; 33 : 1859-1867.
59. Polanski M., Bystrzycki J. Comparative studies of the influence of different nano-sized metal oxides on the hydrogen sorption properties of magnesium hydride. *J. Alloys Compd.* 2009; 486 : 697-701.
60. Patah A., Takasaki A., Szmyd J.S. Influence of multiple oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) addition on the sorption kinetics of MgH<sub>2</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009; 34 : 3032-3037.

61. Deledda S., Borissova A., Poinسیونon C. et al. H-sorption in MgH<sub>2</sub> nanocomposites containing Fe or Ni with fluorine. *J. Alloys Compd.* 404-406 (2005) 409-412.
62. Seon-Ah Jin, Jae-Hyeok Shim, Jae-Pyoung Ahn, Young Whan Cho, Kyung-Woo Yi. Improvement in hydrogen sorption kinetics of MgH<sub>2</sub> with Nb hydride catalyst. *Acta Materialia* 2007; 55 : 5073-5079.
63. Xie L., Liu Y., Wang Y.T. Zheng J., Li X.G. Superior hydrogen storage kinetics of MgH<sub>2</sub> nanoparticles doped with TiF<sub>3</sub>. *Acta Materialia* 2007; 55 : 4585-4591.
64. Ma L.P., Kang X.D., Dai H.B., Liang Y., Fang Z.Z. Wang P.J., Wang P., Cheng H.M. Superior catalytic effect of TiF<sub>3</sub> over TiCl<sub>3</sub> in improving the hydrogen sorption kinetics of MgH<sub>2</sub> : Catalytic role of fluorine anion. *Acta Materialia* 2009; 57 : 2250-2258.
65. Qian Li, Qin Lin, Kuo-Chin Chou, Li-Jun Jiang, Feng Zhan. Hydrogen storage properties of mechanically alloyed Mg-8 mol% LaNi<sub>0.5</sub> composite. *Materials Research Society* 2004; 19 : 2871-2876.
66. Wang X.L., Tu J.P., Zhang P.L., Zhang X.B., Chen C.P., Zhao X.B. Hydrogenation properties of ball-milled MgH<sub>2</sub> – 10wt%Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> composite. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007; 32 : 3406-3410.
67. Agarwal S., Aurora A., Jain A., et al. Catalytic effect of ZrCrNi alloy on hydriding properties of MgH<sub>2</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009; 34 : 9157-9162.
68. Liu D.M., Fang C.H., Zhang Q.A. Hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> – (Sr,Ca)<sub>2</sub>AlH<sub>7</sub> composite. *J. Alloys Compd.* 2009; 485 ;1-2 : 391-395
69. Varin R.A., Czujko T., Chiu Ch., Pulz R., Wronski Z.S. Synthesis of nanocomposite hydrides for solid-state hydrogen storage by controlled mechanical milling techniques. *J. Alloys Compd.* 2009; 483 : 252-255.
70. Mao J.F., Yu X.B., Guo Z.P., Liu H.K., Wu Z., Ni J. Enhanced hydrogen storage performances of NaBH<sub>4</sub> – MgH<sub>2</sub> system. *J. Alloys Compd.* 2009; 479 : 619-623.
71. Sabitu S.T., Gallo G., Goudy A.J. Effect of TiH<sub>2</sub> and Mg<sub>2</sub>Ni additives on the hydrogen storage properties of magnesium hydride. *J. Alloys Compd.* 2010; 499 : 35-38.
72. Chen Y., Williams J.S. Formation of metal hydrides by mechanical alloying *J. Alloys Comp.* 1995;217: 181- 184.
73. Bobet J.-L., Akiba E., Darriet B. Study of Mg – M (M=Co, Ni, Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying hydrogen sorption properties. *Int. J. Hydrogen Energy* 2001; 26 : 493-501.
74. Stampfer JF., Holley CE., Suttle JF. The magnesium-Hydrogen system *J. Am.Chem. Soc.* 1960; 82; 7 : 3504- 3508.
75. Zeng K., Klassen T., Oelerich W. et al. Critical assessment and thermodynamic modeling of the Mg-H system. *Int. J. Hydrogen Energy* 1999; 24 : 989-1004.

76. Ершова О.Г., Добровольский В.Д., Солонин Ю.М. К вопросу о температуре разложения гидридной фазы  $MgH_2$ , полученной различными способами. Тезисы XI Международной конференции ICHMS-2009 «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Ялта – Украина 2009, с.90-91.
77. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M. at. el. Influence of Ti, Mn, Fe, Ni addition upon thermal stability & decomposition temperature of the  $MgH_2$  phase of alloys synthesized by reactive mechanical alloys. *J. Alloys & Comp.* 2008; 464; 1-2 : 212-218
78. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Yu.M. at. el. Thermal stability and H-desorption properties of  $Mg_3MnNi_2H_x$  prepared by reactive mechanical alloying of powders Mg, Mn, Ni in  $H_2$  – atmosphere. *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. The NATO Science for Peace and Security Programme; Springer.* 2008. p. 467 – 472.
79. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., at. el. Thermal stability and hydrogen sorption properties of the  $MgH_2$  hydride derived by the reactive milling of the Mg+10%wt. Ti mixture. *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. The NATO Science for Peace and Security Programme; Springer.* 2008p. 467 – 472.
80. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Yu.M., Khyzhun O.Yu., Paul-Boncour V. The influence of  $TiB_2$  upon thermal stability of a hydride phase of the Mg-based mechanical alloy. *J. of Alloys and Compounds* 2008; 465 : 177-182.
81. Ershova O., Dobrovolsky V., Solonin Yu. at. el. About manner and mechanisms of reduction of thermal firmness of Mg, Ti, Y- based mechanical alloys. *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. The NATO Science for Peace and Security Programme; Springer.* 2008 p. 429-436.
82. H. Zhang, E. Kisi , Formation of titanium hydride at room temperature by ball milling. *J. Phys.: Condens. Matter* 1997; 9 : L185-L190 doi: 10.1088/0953-8984/9/11/005
83. V. Bhosle, E.G. Baburaj, M. Miranova, K. Salama, Dehydrogenation of  $TiH_2$ . *Materials and Engineering A* 2003; 356 : 190-199.
84. Ершова О.Г., Добровольський В.Д., Хижун О.Ю., Солонін Ю.М. Шляхи та способи отримання гідриду  $MgH_2$  з комплексом характеристик, що забезпечують його практичне використання :Тези доповідей науково- звітньої сесії ЦКП «Фундаментальні проблеми водневої енергетики». 26-27 листопада 2009 р., ПІМ НАНУ, Київ.

## **2.4. МАТЕРІАЛИ – СОРБЕНТИ ВОДНЮ НА ОСНОВІ МАГНІЮ**

На відміну від використання стисненого водню ефективним та безпечним способом зберігання є його хімічне зв'язування у металогідридах. В них можна накопичувати великі об'єми водню та зворотно виділяти його за незначних змін температури і тиску. Суттєвим недоліком металогідридних матеріалів на основі сплавів титану, цирконію, рідкісноземельних металів (РЗМ) є невисока вагова ємність за воднем, яка не перевищує 2 мас.%, тоді як за оцінками фахівців для систем зберігання водню на транспорті потрібно принаймні 5 мас.%. Тому у світі зростає інтерес до гідридів легких металів таких, як літій, алюміній, магній та різних сполук і композицій на їх основі. Особливо цікавим є гідрид магнію, який має зворотну ємність 7,6 мас.% і набагато дешевший за інші металогідридні матеріали. Проте практичне використання гідриду магнію у системах зберігання водню неможливе через низку суттєвих недоліків: високі температури/тиски (> 300°C та 5...10 МПа відповідно) та низькі швидкості сорбції-десорбції, складність активації, погіршення властивостей під час циклування. Дослідження, виконані за останнє десятиліття показали, що перспективним способом активації та пришвидшення процесів гідрування-дегідрування є механічна обробка магнію або його гідриду в високоенергетичних кульових млинах. Ще ефективнішим виглядає використання водню як середовища для механохімічного синтезу гідридних матеріалів, коли на одній технологічній стадії можна подрібнювати матеріал, нагрівати його від механічного тертя, перетворювати механічну енергію в енергію хімічних зв'язків.

Нижче подано короткий огляд робіт з синтезу гідридів магнію та його сплавів традиційними методами, проаналізовано механічні та механохімічні методи синтезу матеріалів на основі магнію для акумулювання водню, а також описано результати авторів цього огляду про нові магнієві сплави та наноккомпозити з покращеними робочими характеристиками.

### Синтез гідридів магнію, його сплавів та композитних матеріалів (огляд)

Гідрид магнію ( $MgH_2$ ) можна отримати як хімічними методами з його органічних сполук, так і прямою взаємодією металу з газоподібним воднем за реакцією  $Mg + H_2 \leftrightarrow MgH_2$ . Вперше його синтезовано у 1912 р. як продукт піролізу етилмагнійодиду [1]. У 1951 р. повідомлено про прямий синтез  $MgH_2$  при  $P_{H_2} = 20$  МПа та  $567^\circ C$  з використанням  $MgI_2$  як каталізатора [2]. В подальших дослідженнях  $MgH_2$  синтезували без каталізаторів [3–5]. На відміну від дуже активного, отриманого хімічними методами  $MgH_2$ , який самозаймається на повітрі та інтенсивно взаємодіє з водою, матеріал після гідрування металічного магнію – інертна та безпечна сполука. Він є стехіометричним гідридом з іонно-ковалентним типом хімічного зв'язку, має тетрагональну структуру типу рутилу (пр. гр.  $R4_2/mnm$ ;  $a = 4,517 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,020 \text{ \AA}$ ) і густину  $1,45 \text{ г/см}^3$  [6]. Крім тетрагонального  $\alpha$ - $MgH_2$ , який утворюється за звичайних умов, відомо його декілька високотискових модифікацій [7].

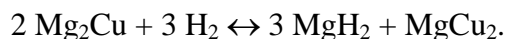
Реакція гідрування магнію складається з кількох стадій, зокрема транспорту молекули  $H_2$  до поверхні металу, хемосорбції, дисоціації, дифузії атомів водню з поверхні в об'єм, зародження та росту гідридної фази [8]. Швидкість гідрування магнію суттєво знижують декілька факторів, одним з яких є утворення оксиду та гідроксиду на поверхні під час контакту з повітрям [9]. Для початку абсорбції водню необхідно зруйнувати оксидний шар на поверхні магнію шляхом активації за підвищених температур [10,11]. Навіть після такої обробки синтез гідриду вимагає жорстких умов:  $P_{H_2} > 3$  МПа,  $T \sim 400^\circ C$  впродовж кількох годин [12]. Іншою причиною низької швидкості гідрування магнію є повільна дисоціація молекул водню на поверхні металу. Чиста поверхня магнію пасивна до дисоціації  $H_2$  [13] і тому активаційний бар'єр знижували, додаючи різні каталізатори ( $Pd$  [14],  $Ni$  [15] тощо). За інтенсивного перетворення  $Mg \rightarrow MgH_2$  гідрування гальмується через повільну дифузію водню крізь гідридний шар [16]. Тому кінетика його сорбції-десорбції суттєво залежить від розміру частинок металу і його питомої поверхні [9].

Аналіз механізму утворення/розкладу гідриду в матеріалах на основі магнію дає можливість зробити висновок, що ці процеси можна пришвидшити наступним чином: а) запобігаючи утворенню поверхневого шару оксиду (гідроксиду), який перешкоджає проникненню водню в об'єм; б) полегшуючи дисоціативну хемісорбцію молекул  $H_2$  на поверхні через утворення каталітично активних центрів; 3) зменшуючи розмір зерен для скорочення шляхів дифузії водню. Поліпшення деяких параметрів сорбції-десорбції водню (як правило, активаційних і кінетичних) спостерігали для інтерметалічних

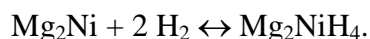
## Зберігання водню

сполук (ІМС) з високим вмістом магнію та для багатофазних сплавів, які містили дрібнодисперсні зерна магнію і суміжні фази як гідридотвірні каталізатори. Проте ємність таких матеріалів нижча, ніж чистого гідриду магнію.

Гідрування Mg-вмісних ІМС вперше спостерігали Рейлі та Вісвол у 1967 р. [17] і виявили реакцію  $Mg_2Cu$  з воднем за такою схемою:

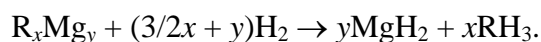


Ця реакція протікає при  $300^\circ C$  за тиску водню 2 МПа і є прикладом гідридного диспропорціонування. На рік пізніше ці ж автори [18] показали, що після взаємодії  $Mg_2Ni$  з воднем ( $325^\circ C$  та  $P_{H_2} \approx 2$  МПа) утворюється комплексний гідрид з ємністю 3,7 мас.% Н:

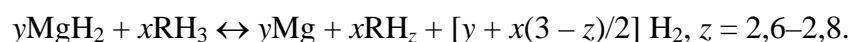


Інші комплексні гідриди на основі магнію ( $Mg_2FeH_6$ ,  $Mg_2CoH_5$ ,  $Mg_3MnH_7$ ) отримано з металів та газоподібного водню за спеціальними методиками синтезу [19–21]. Принаймні один із них,  $Mg_2FeH_6$ , може оборотно десорбувати/абсорбувати до 5,4 мас.% водню при  $370...500^\circ C$  [20].

Серед Mg-вмісних ІМС практичний інтерес викликають багаті на магній інтерметаліди з РЗМ (наприклад,  $R_{12}Mg$ ,  $R_{17}Mg_2$ ,  $R_{41}Mg_5$ ). Незалежно від складу та структури ці сполуки необоротно диспропорціонують під час взаємодії з воднем з утворенням гомогенної суміші гідридів магнію та РЗМ [22, 23]:



Продукти цієї реакції зворотно десорбують до 6 мас.% Н залежно від складу та типу РЗМ:



Отже, значна кількість ІМС на основі магнію диспропорціонує під час наводнювання, а змінити сорбційні властивості сплавів на основі магнію, змінюючи їх склад, важко. Тому останнім часом все більше уваги приділяли синтезу композитних матеріалів на основі магнію з використанням механічних та механохімічних методів. Окрім можливостей сплавляння магнію з тугоплавкішими компонентами і сполуками, такі методи дали можливість формувати матеріал у дрібнодисперсному/наноструктурному станах, а отже і покращувати водневосорбційні властивості.

Було показано [9], що водневосорбційна кінетика підвищується завдяки мікроструктурним змінам в помеленому магнії: руйнуванню поверхневих оксидних шарів, нанокристалізації та утворенню великої кількості дефектів. Мікроструктурні дефекти діють як центри нуклеації гідридної фази, а збільшені площі міжзеренних меж –

## Зберігання водню

як шляхи полегшеної дифузії водню. Ще відчутніших результатів досягли, коли замість в'язкого магнію мололи крихкіший гідрид магнію [24, 25]. Кінетика абсорбції-десорбції меленого гідриду на один–два порядки вища проти меленого магнію. Ще більшого поліпшення кінетики гідрування-дегідрування спостерігали за механічного сплавлення магнію або його гідриду з різноманітними каталітичними додатками. Серед каталізаторів найефективніше змінюють кінетику гідрування-дегідрування магнію оксиди  $3d$  і  $4d$  металів ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [26, 27]. Зокрема, наноккомпозит, який містив лише 0,2 мол.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , сорбував 7 мас.%  $\text{H}_2$  впродовж 1 хв. при  $300^\circ\text{C}$ . Хоча механізм каталізу досі не з'ясований, найвідчутніший вплив спостерігали для оксидів зі змінною валентністю металів. Тому каталітичний ефект приписували реакціям електронного обміну з молекулами водню [27]. З іншого боку, нещодавно виявлено [28], що такого поліпшення кінетики сорбції можна досягнути механічним помелом гідриду магнію навіть з оксидами неперехідних елементів  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що пов'язують зі зменшення розміру частинок гідриду магнію у присутності оксидних додатків через зменшення їх агломерації і холодного зварювання, тобто зі суто механічним ефектом.

Одним із шляхів поліпшення водневосорбційної кінетики магнію є “мокрый” помел сумішей  $\text{Mg}$ –графіт у присутності різних органічних розчинників [29–33]. Нещодавно виявлено суттєве підвищення водневосорбційних характеристик механічних сплавів  $\text{Mg}$ – $\text{C}$ , синтезованих з гідриду  $\text{MgH}_2$  і графіту без органічних додатків [34, 35]. Композити  $\text{MgH}_2$ –графіт, отримані механічним помелом, проявляли швидку кінетику сорбції-десорбції та полегшення активації. Ефект підвищення водневосорбційних характеристик механічних сплавів  $\text{Mg}$ – $\text{C}$  можна віднести до збільшення питомої поверхні матеріалу і дисоціації  $\text{H}_2$  вуглецем, який контактує з поверхнею  $\text{MgH}_2$  чи  $\text{Mg}$ . Нещодавно показано [36], що механічний помел магнію з графітом призводить до утворення великої кількості розірваних вуглецевих зв'язків у графіті, які є центрами для утворення зв'язків  $\text{C}$ – $\text{H}$ , що сприяє дисоціації  $\text{H}_2$ .

Прямий синтез гідриду магнію або композитів на його основі шляхом помелу магнію у водні (механохімічний синтез) виглядає технологічно доцільнішим порівняно з тривалим механічним помелом в інертному середовищі. Про можливість механохімічного синтезу бінарних гідридів металів вперше заявили у 1995 р. Чен та Вільямс [37]. На відміну від титану та цирконію, механохімічне гідрування магнію повільне. Майже повне його насичення відбувалося лише після  $\sim 48$  год. помелу у планетарному млині за початкового тиску водню 0,34 МПа. Для пришвидшення механохімічного синтезу гідриду магнію добавляли перехідні метали та їх оксиди. Тесьє та Акіба [38] показали, що навіть незначне додавання (1 ат.%) порошку нікелю має позитивний ефект на динаміку утворення  $\text{MgH}_2$  під час помелу, а також на його



## Зберігання водню

десорбційні характеристики. Проте максимальний вихід гідриду магнію після 10 год. помелу під тиском водню 0,5 МПа становив лише 40 мас.% [38]. Додаванням 10 мас.% Со та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вдалося підвищити вихід  $\text{MgH}_2$  до 71% та 80%, відповідно [39-41]. Механохімічному синтезу гідриду магнію присвячено більше двох десятків праць, але лише в окремих з них вдалося досягти високих ступенів перетворення  $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$  (> 90%) за кімнатної температури. Слід зауважити також, що незалежно від умов помелу та виходу продукту механохімічний синтез завжди призводить до утворення нанокристалічного  $\text{MgH}_2$ . Розмір кристалітів гідриду магнію, як правило, знаходиться в досить вузькому діапазоні 10...20 нм. Нанокристалічний гідрид, синтезований механохімічно, характеризується кращими активаційними характеристиками та набагато швидшою кінетикою сорбції/десорбції проти полікристалічного, отриманого традиційно. Як правило, поряд із основною гідридною фазою  $\alpha\text{-MgH}_2$ , продуктом механохімічного гідрування є метастабільна високотискова  $\gamma$ -модифікація. Згідно з працею [42],  $\gamma\text{-MgH}_2$  дестабілізує  $\alpha\text{-MgH}_2$ , знижуючи температуру десорбції водню.

### Синтез нових сплавів на основі магнію як ефективних матеріалів для зберігання водню

В наших дослідженнях основну увагу було приділено двом напрямкам: синтезу нових ІМС та сплавів на основі магнію та синтезу нових композитних матеріалів. При дослідженні збагачених магнієм сплавів системи  $\text{Mg-Mn-Ni}$  виявлено утворення сполуки  $\text{Mg}_3\text{MnNi}_2$  зі структурою типу  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  ( $a = 11.56 \text{ \AA}$ ). На основі літературних даних [43-45] для бінарних систем та рентгеноструктурного аналізу досліджуваних сплавів побудовано потрійну діаграму системи  $\text{Mg-Mn-Ni}$  при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1).

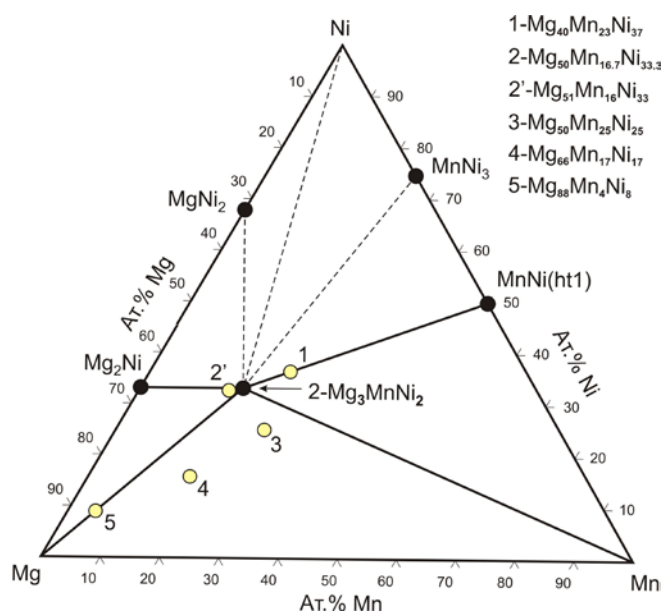


Рис.1. Ізотермічний переріз потрійної діаграми системи  $\text{Mg-Mn-Ni}$  при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$

## Зберігання водню

Виявлено, що фаза  $Mg_3MnNi_2$  існує у рівновазі з Mg, Mn,  $Mg_2Ni$  та MnNi (HT1). Кристалічну структуру  $Mg_3MnNi_2$  визначили з використанням нейтронографічного експерименту високої роздільної здатності (табл. 1). Виявлено, що складові елементи цієї структури повністю впорядковані у трьох різних атомних позиціях, що дозволяє віднести до типу  $Nb_3Ni_2Si$  [46], який є впорядкованою похідною від типу  $Ti_2Ni$ . Синтезована сполука є ізоструктурною до ряду інших ІМС магнію, наприклад,  $Mg_3PtAl_2$  [47],  $Mg_3AlNi_2$ ,  $Mg_3TiNi_2$  [48],  $Mg_3GeNi_2$  [49].

Таблиця 1. Параметри кристалічної структури інтерметалічної сполуки

### $Mg_3MnNi_2$ (пр.гр. $Fd-3m$ , $a = 11.5617(3) \text{ \AA}$ )

Атом	Позиція	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}$
Mg	48f	0.4279(3)	1/8	1/8	0.87(7)
Mn	16c	0	0	0	1.8(3)
Ni	32e	0.2057(1)	x	x	0.84(3)

$\chi^2=1.13$ ,  $R_p=7.3\%$ ,  $R_{wp}=9.3\%$

Сплави, що містять фазу  $Mg_3MnNi_2$  здатні поглинати водень вже за кімнатної температури. При поглинанні водню утворюється гідрид, який має елементарну комірку розширену в середньому на  $\sim 5\%$ . Варто відмітити, що при цьому у цих сплавах відбувається повне наводнювання Mg (перетворюється у  $MgH_2$ ) та  $Mg_2Ni$  (утворює низькотемпературну моноклінну модифікацію  $Mg_2NiH_4$ ), що вказує на каталітичний вплив фази  $Mg_3MnNi_2$ . За волюметричними даними та балансом водню між різними наявними гідридами, склад гідриду було оцінено як  $Mg_3MnNi_2H_{\sim 3}$ . Наводнювання сполуки  $Mg_3MnNi_2$  під тиском 2 МПа  $H_2$  за кімнатної температури проходило повільно та після 50 годин не завершилось. Наводнювання значно пришвидшується із зростанням температури до  $\sim 120^\circ C$ . Проте, у діапазоні температур  $150-300^\circ C$  не спостерігається жодного помітного поглинання водню. Вище  $300^\circ C$  матеріал почав поглинати водень знову і утворив гідрид зі значно більшою ємністю. Таке зростання воденьсорбційної ємності є результатом диспропорціонування  $Mg_3MnNi_2$ .

Залежності тиск-склад-температура ( $P-c-T$ ) для системи  $Mg_3MnNi_2-H_2$ , які досліджували за температур  $77...123^\circ C$  (рис. 2), виявили наявність плато, що відповідає перетворенню  $\alpha-Mg_3MnNi_2H_x \leftrightarrow Mg_3MnNi_2H_{3-x}$ .

## Зберігання водню

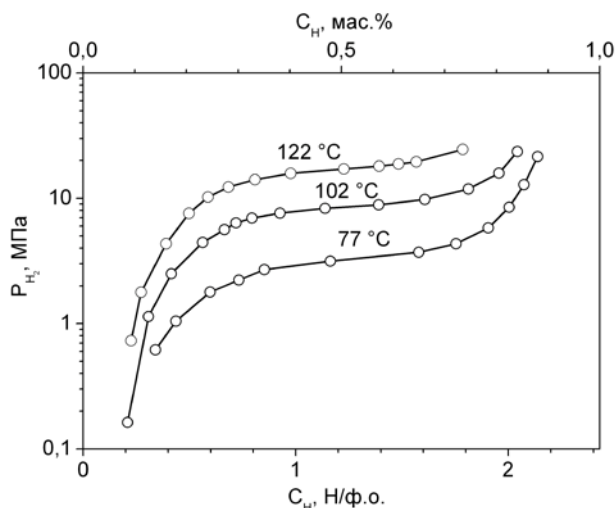


Рис. 2. Десорбційні криві  $P$ - $c$ - $T$  для системи  $Mg_3MnNi_2-H_2$

З використанням залежностей Вант-Гофа отримано наступні термодинамічні параметри:  $\Delta H_{des} = 41.0 \pm 0.2$  кДж·моль<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>,  $\Delta S_{des} = 127.0 \pm 0.7$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>. Слід відзначити, що термодинамічна стабільність гідриду  $Mg_3MnNi_2H_{3-x}$  значно нижча, ніж така для гідридів  $MgH_2$  та  $Mg_2NiH_4$ :  $\Delta H_{des} = 77.4$  кДж·моль<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>;  $\Delta S_{des} = 138.1$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>H<sub>2</sub> та  $\Delta H_{des} = 64.5$  кДж·моль<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>;  $\Delta S_{des} = 122.2$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>, відповідно [50]. Вона є значно ближчою до гідридів типу втілення, наприклад, для кубічної фази Лавеса  $Mg_{0.5}Y_{0.5}Ni_2$   $\Delta H_{des} = 35.8$  кДж·моль<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>;  $\Delta S_{des} = 106$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>H<sub>2</sub> [51]. З використанням отриманих термодинамічних параметрів оцінили тиск на середині плато в системі  $Mg_3MnNi_2-H_2$  для різних температур. Він становить 0.03 МПа за кімнатної температури, тоді як при 130 °С він перевищує 2 МПа. Це пояснює вищезгадану відсутність поглинання водню за температури вище 150 °С.

В присутності  $Mg_3MnNi_2$  каталізується наводнювання сплавів з вищим вмістом магнію. Досліджено сплав  $Mg_{88}Mn_4Ni_8$ , склад якого близький до описаної в літературі бінарної евтектики  $Mg-Mg_2Ni$  ( $Mg_{90}Ni_{10}$ ) [52]. Синтезований зразок містив чотири фази. Наявність  $Mg$  та  $Mg_3MnNi_2$  відповідає двохфазній рівновазі (рис. 1). Сплав виявляє доволі велику швидкість наводнювання (~3 мас.% Н за 10 хв. при 150 °С). З подальшим підвищення температури швидкість наводнювання зростає (5 мас.% за 5 хв. при 325 °С, ступінь насичення 90%). Максимальна воденьсорбційна ємність досягає ~5.4 мас.% Н. Десорбція водню у вакуум з гідриду сплаву  $Mg_{88}Mn_4Ni_8$  повністю проходить в інтервалі температур 150-250 °С.

## Зберігання водню

### Синтез нових нанокompозитів на основі магнію як ефективних матеріалів для зберігання водню

#### *Механохімічне гідрування чистого магнію та композитних матеріалів на його основі*

Наші попередні дослідження показали, що кисеньстабілізовані інтерметалічні сполуки на основі Ti та Zr ( $\eta$ -фази) характеризуються ємністю 2-2.5 мас. % H і хорошими активаційними та кінетичними параметрами взаємодії з воднем за кімнатної температури [53,54]. З огляду на описане в літературі покращення кінетики гідрування-дегідрування магнію при механічному легуванні оксидами перехідних металів [26-28, 40], подібного каталітичного ефекту ми очікували при додаванні до магнію названих ІМС, при цьому можливість сорбції-десорбції водню цими добавками могла стати причиною і певних переваг над згаданими аналогами. В якості додатків використовувалися сплави  $Zr_4Fe_2O_x$ ,  $Zr_3V_3O_x$ ,  $Ti_4Fe_2O_x$ ,  $Ti_3Fe_3O$  (основна складова відповідні  $\eta$ -фази) та TiFe. В роботі не проводиться порівняння композитних матеріалів з різними типами додатків, натомість для демонстрації переваг та особливостей синтезованих матеріалів як правило використовуються склади з найкращими властивостями.

Механохімічне гідрування проводили за тиску водню 2 МПа. Вихідний склад матеріалів та кількість водню поглинута в процесі реактивного помелу наведена в таблиці 2.

Таблиця 2. Вихідний склад і воденьсорбційна ємність гідридних композитів

Матеріал	Хімічний склад (ат.%)	Тривалість помелу (хв)	Воденьсорбційна ємність*	
			мас.% H	H/M
Mg	Mg (100)	300	7.56 (7.6)	1.97
80 мас.%Mg–20 мас % $Ti_4Fe_2O_{0.5}$	$Mg_{88.8}Ti_{6.9}Fe_{3.5}O_{0.8}$	120	6.44 (6.46)	1.84
80 мас.%Mg–20 мас % $Zr_4Fe_2O_{0.5}$	$Mg_{92.4}Zr_{4.7}Fe_{2.3}O_{0.6}$	120	6.54 (6.5)	1.95
90 мас.%Mg–10 мас.% $Zr_3V_3O_{0.6}$	$Mg_{0.960}Zr_{0.018}V_{0.018}O_{0.004}$	180	7.13	7.09

Примітка: \* в дужках наведені значення теоретичної ємності.

Традиційне гідрування магнію, яке є можливим за високих температур (при 340-350°C та тиску 30 МПа  $H_2$  реакція триває від 6 год до 2 тижнів), ніколи не приводить до повного перетворення магнію в гідрид. Як правило, за цих умов ступінь перетворення  $Mg \rightarrow MgH_2$  не перевищує 90% [55]. Механохімічне гідрування відбувається за кімнатної температури і веде до повної трансформації магнію в гідрид. Показано, що у суміші з

## Зберігання водню

кисень-стабілізованими сполуками швидкість гідрування магнію зростає у 4 рази (рис. 3).

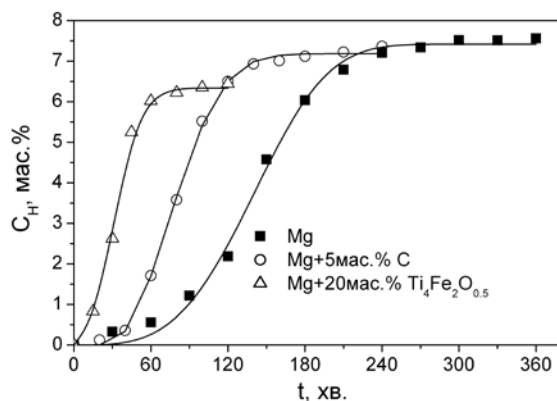


Рис. 3. Криві гідрування різних сумішей в процесі реактивного помелу у 2 МПа Н<sub>2</sub>

Кінетика поглинання водню матеріалами в процесі помелу добре описуються рівнянням Аврамі-Єрофєєва  $C_H = C_{H_{max}} \cdot (1 - \exp(-(x/t_1)^n))$ , де  $C_H$  – поточне значення ємності, мас.% Н,  $C_{H_{max}}$  – максимальний мас.% Н при  $t=\infty$ ;  $x$  – час, хв;  $t_1$  – характеристичний час (величина зворотна до константи швидкості  $K$ );  $n$  – параметр, що вказує на механізм реакції (ціле або пів-ціле). Кінетичні характеристики отримані з використанням цього рівняння наведені в таблиці 3.

Таблиця 3. Кінетичні параметри процесу механохімічного гідрування

Матеріал	$K [xv^{-1}]$	$C_{H_{max}} [мас. %]$	$n$
Mg	0.0064(1)	7.5(1)	3.5
80 мас.%Mg–20 мас.%Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>0.5</sub>	0.0268(6)	6.53(9)	2.5
80 мас.%Mg–20 мас.%Zr <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>0.5</sub>	0.0251(8)	6.7(1)	2.5
90 мас.%Mg–10 мас.%Zr <sub>3</sub> V <sub>3</sub> O <sub>0.6</sub>	0.0165(5)	7.04(16)	2.25(18)

Криві вакуумної термодесорбції (ТДС) з гідридного композиту 80 мас.% Mg–20 мас.% Ti<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>0.5</sub> та гідриду магнію отриманих реактивним помелом у водні наведені на рис. 4.

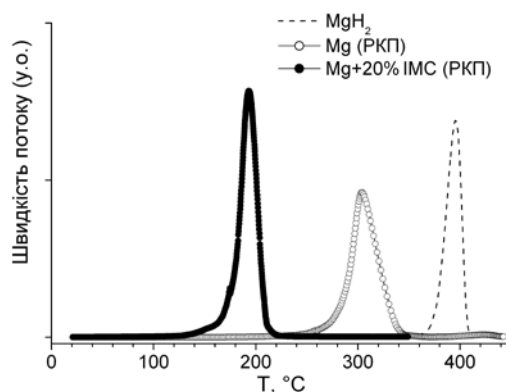


Рис. 4. Спектри вакуумної термодесорбції з гідридів отриманих реактивним кульовим помелом у водні (РКП) за швидкості нагріву 2°C/хв

## Зберігання водню

Температура піку розкладу гідриду магнію з нанокompозиту є на  $120^{\circ}\text{C}$  меншою в порівнянні з чистим гідридом магнію, що свідчить про каталітичний вплив ІМС на процес десорбції водню. Зниження температури виділення водню з гідриду магнію при додаванні ІМС пояснюється зниженням енергії активації десорбції з  $\approx 150$  кДж/моль (Mg-РКП) до  $\approx 70$  кДж/моль, що приводить до значного покращення кінетики процесів сорбції. Слід зазначити, що термодинамічні властивості системи Mg-H<sub>2</sub> при цьому не змінюються.

РФА композитів Mg- $\eta$ -фаза після реактивного помелу у водні показав утворення суміші нанокристалічного гідриду магнію та нанокристалічного/аморфного гідриду  $\eta$ -фази. Дифрактограму гідриду композиту на основі суміші 80 мас.% Mg–20 мас.% Zr<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>0.5</sub> наведено на рис. 5а.

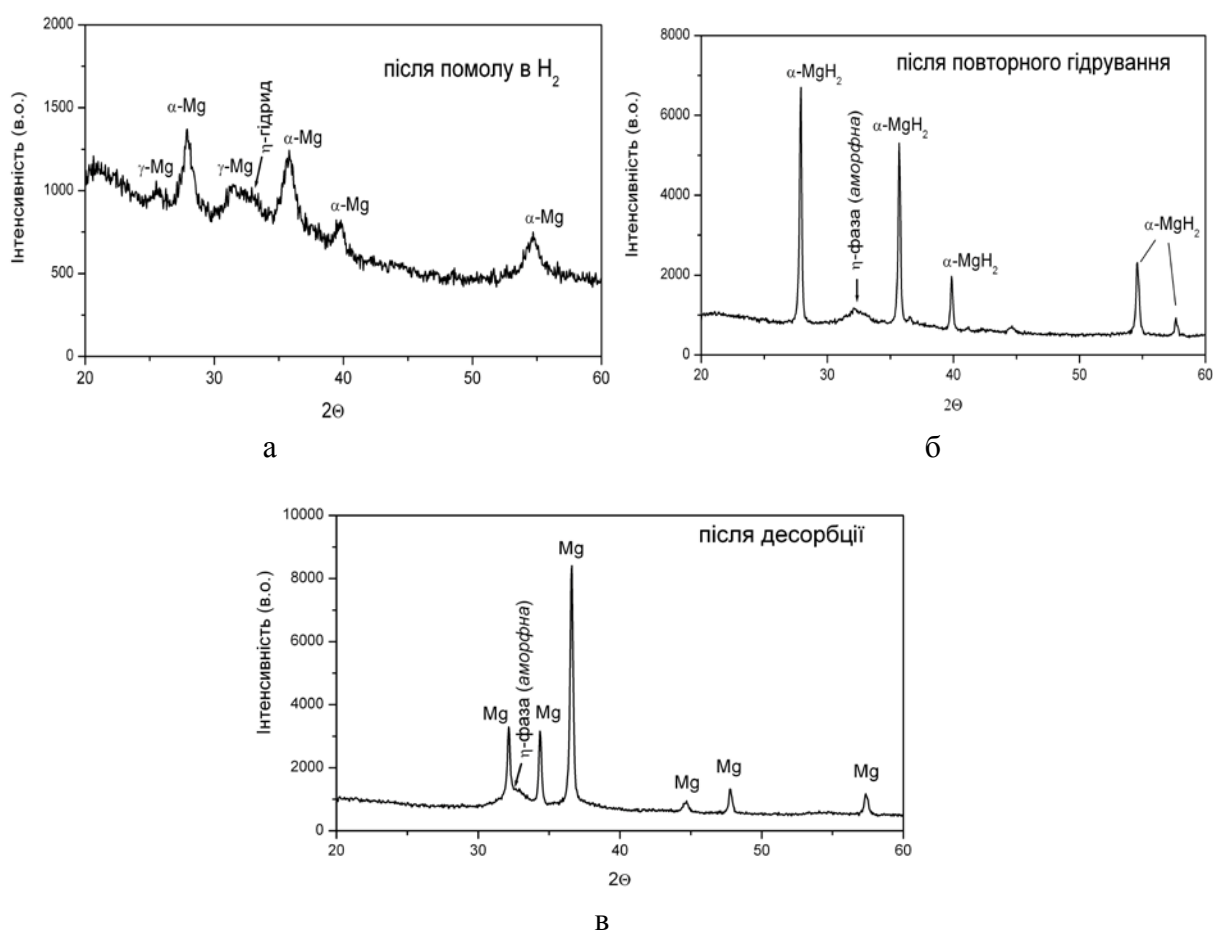


Рис. 5. Рентгенівські порошкові дифрактограми (Cu-K $\alpha$ ) композиту 80%Mg–20% Zr<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>0.5</sub>: а) вихідний гідридний композит (після реактивного помелу суміші у водні); б) після ТДС; в) після регідрування (300°C; 2 МПа H<sub>2</sub>)

Для всіх помелених у водні матеріалів було виявлено утворення двох модифікацій гідриду магнію:  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> (стр.тип рутилу) та  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> (стр.тип  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>). Наявність високотискової  $\gamma$ -модифікації гідриду магнію показує, що при високоенергетичному помелі створюються умови, необхідні для синтезу  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, який зазвичай утворюється при

## Зберігання водню

статичних тисках понад 0.387 ГПа [56]. Аналіз профільних параметрів піків гідриду магнію вказує на розмір зерен <10 нм. Слід зазначити, що після першої десорбції водню з гідридного композиту (див. зміну ширини піків гідриду магнію вихідного композиту та після його регідрування на рис. 5) фаза магнію переходить в мікрокристалічний стан, тоді як  $\eta$ -фаза залишається нанокристалічною (або аморфною). Причиною такої зміни є спікання магнію за підвищених температур  $\geq 300^\circ\text{C}$ ). Жодних додаткових фаз, які б свідчили про хімічну взаємодію між Mg та  $\eta$ -фазою (або їх гідридами) в процесі реактивного помелу у водні (або в подальших циклах десорбції-абсорбції) на дифрактограмах не виявлено.

### Воденьсорбційні властивості нанокompозитів магнію з субоксидами

Ємність композиту 80 мас.%Mg–20 мас.%  $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}$  після реактивного помелу у водні становила 6.54 мас.%. Для нього досліджено десорбцію у закритий об'єм при  $300^\circ\text{C}$  за початкового тиску  $\text{H}_2 \sim 0.005$  МПа. Криві десорбції водню при  $300^\circ\text{C}$  та тиску 0.025 МПа (усереднене значення, яке відповідає 50% розкладу гідриду) з композиту для різних циклів гідрування показані на рис. 6а.

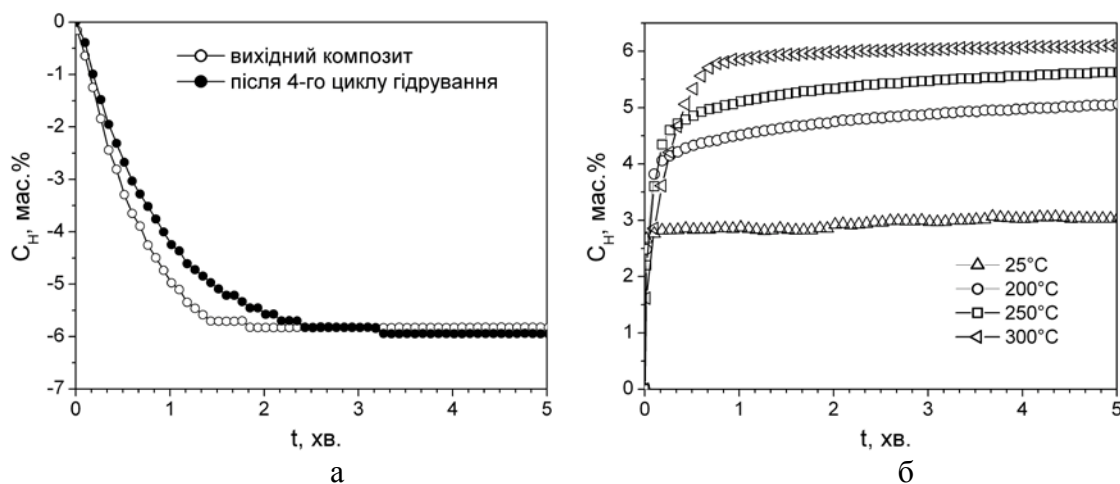


Рис. 6. Криві дегідрування при  $300^\circ\text{C}$  температур та тиску водню  $\sim 0.025$  МПа (а) синтезованого гідридного композиту Mg–20 мас.%  $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}$  та його повторного гідрування за різних температур та тиску водню 2 МПа (б)

Як бачимо, гідрид характеризується високою швидкістю виділення водню, і при циклуванні (принаймні на перших 5 циклах десорбції при  $300^\circ\text{C}$ ) кінетика процесу десорбції не погіршується, а навіть дещо покращується. Оборотна воденьсорбційна ємність матеріалу при температурі  $300^\circ\text{C}$  складає 6 мас.%. Це значення відповідає ємності частки гідриду магнію в композиті. Десорбція з гідриду фази  $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}$ , яка є гетерним матеріалом, за цих умов ймовірно не відбувається, або є незначною.

## Зберігання водню

Криві абсорбції водню дегідрованим композитом при тиску  $H_2$  2 МПа та різних температурах наведені на рис. 6б. Композитний матеріал характеризується надзвичайно високою швидкістю гідрування: навіть за кімнатної температури на протязі перших 5 секунд реакції зразок поглинає майже 3 мас.% водню, далі процес сповільнюється – після 30 хв досягається ємність 3.5 мас.%. Причиною такого різкого сповільнення на нашу думку є перехід реакції в стадію «дифузійного гальмування». В цей момент зародки гідриду магнію, що утворюються і ростуть на поверхні зерен магнію, перекриваються утворюючи суцільний шар  $MgH_2$ . Цей шар є непроникним для водню, дифузія атомів водню в об'єм матеріалу можлива лише вздовж міжфазної границі  $Mg/MgH_2$ . Швидкість гідрування на цій стадії лімітується дифузією атомів водню в об'єм матеріалу. При підвищенні температури зразка до 200-250°C кількість водню яка поглинається за перші секунди зростає до 4-4.5 мас.% (і до 6 мас.% за 30 хв). За температури 300 °C повне насичення зразка (6 мас.%) відбувається за 1 хв. Причиною такого зростання є збільшення швидкості дифузії водню із ростом температури.

Стабільність характеристик матеріалу в циклах абсорбція/десорбція водню вивчали за температури 350 °C (тиск абсорбції 2 МПа, десорбції  $\approx 1.1$  МПа). Абсорбцію проводили протягом 60 хв, десорбцію – 15 хв. На рис. 7 показані криві абсорбції водню композитом для різних циклів.

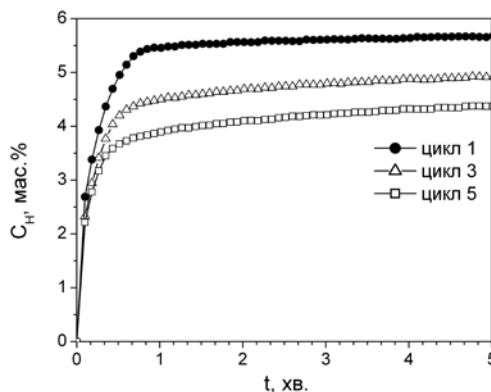


Рис. 7. Криві абсорбції водню композитом  $Mg-20$  мас.%  $Zr_4Fe_2O_{0.5}$  при циклуванні

З цих кривих помітне значне зниження кількості водню, яка поглинається в першій швидкій стадії гідрування. Загальна кількість водню поглинута матеріалом протягом 1 год також зменшується, від першого до п'ятого циклу ємність падає на 15%. При цьому, кінетика першої стадії гідрування, а також кінетика процесу десорбції, з циклу в цикл практично не змінюється (каталітичний вплив  $(Zr,Ti)_4Fe_2O_x$  зберігається). Такі зміни сорбційних характеристик можна пояснити поступовим ростом розміру зерен магнію (спіканням) за температур 350 °C і вище. Як наслідок, зменшується міжзеренна поверхня, де має місце зародження та ріст гідриду магнію, і вихід на стадію



## Зберігання водню

«дифузійного гальмування» відбувається при менших ступенях перетворення  $Mg \rightarrow MgH_2$ . При певній товщині гідридного шару дифузія водню вглиб зерен стає неможливою, процес гідрування практично зупиняється і частина магнію залишається непрогідрованою.

З одержаних даних можемо зробити висновок, що гідрування композитів  $Mg+\eta$ -фаза характеризується двома стадіями: швидкою ( $<5$  сек.), при якій швидкість реакції визначається швидкістю нуклеації та росту зерен гідриду магнію, та наступною повільною стадією, при якій швидкість перетворення  $Mg \rightarrow MgH_2$  лімітується дифузією атомів водню через шар гідриду магнію, що формується на поверхні частинок матеріалу. Ступінь перетворення  $Mg \rightarrow MgH_2$  зростає зі збільшенням температури гідрування.

### *Механохімічний синтез нанокompозитів на основі магнію з добавками графіту*

Раніше було виявлено [34-36] каталітичний вплив добавок графіту на процес механохімічного синтезу гідриду магнію. В цій роботі нами встановлено вплив кількості графіту, а також вплив графіту з гідридотвірними ІМС різного хімічного складу на сорбцію-десорбцію водню. Склад вихідних сумішей та кількість водню поглинута ними в процесі механохімічного помелу наведені у таблиці 4. Кінетичні параметри, отримані з використанням рівняння Аврамі-Єрофєєва наведені у таблицях 5.

Таблиця 4. Вихідний склад і воденьсорбційна ємність гідридних композитів  $Mg-C$  та  $Mg-ІМС-C$

Матеріал	Тривалість помелу, хв.	$C_H$ , ваг.% H	
		теор. <sup>3)</sup>	експ. <sup>4)</sup>
Mg	300 <sup>1)</sup>	7.67	7.56
Mg-2 мас.%C	240 <sup>1)</sup>	7.45	7.62
Mg-5 мас.%C	240 <sup>1)</sup>	7.22	7.37
Mg-10 мас.%C	240 <sup>1)</sup>	6.84	6.91
87%Mg-10%Zr <sub>3</sub> V <sub>3</sub> O <sub>0.6</sub> -3%C	180 <sup>2)</sup>	6.92	7.03
87%Mg-10%Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>0.3</sub> -3%C	180 <sup>2)</sup>	6.87	6.95
87%Mg-10%Ti <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> O-3%C	180 <sup>2)</sup>	6.73	6.65
87%Mg-10%TiFe-3%C	180 <sup>2)</sup>	6.78	6.66
80%Mg-20%Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>0.5</sub> +5% C	120	6.16	6.17

Примітки:

1) співвідношення маси мелючих тіл до маси матеріалу 80:1, тиск водню 3 МПа;

2) співвідношення маси мелючих тіл до маси матеріалу 60:1, тиск водню 2 МПа;

3) теоретична воденьсорбційна ємність матеріалу з врахуванням ємності ІМС і припущенням, що графіт не поглинає водень

4) експериментальна ємність, розрахована з волюметричних pomірів.

## Зберігання водню

Таблиця 5. Кінетичні параметри процесу механохімічного гідрування сумішей

### Mg-C та Mg-IMC-C

Матеріал	$t_0$ , хв *	$K$ , хв <sup>-1</sup>	$C_{Hmax}$ , мас. %	$n$
Mg	–	0.0064(1)	7.5(1)	3.5
Mg–2 мас. %C	10(3)	0.0145(6)	7.46(7)	2.5
Mg–5 мас. %C	19(2)	0.0139(5)	7.17(5)	2.5
Mg–10 мас. %C	36(7)	0.0083(6)	6.8(1)	4
87%Mg–10%Zr <sub>3</sub> V <sub>3</sub> O <sub>0.6</sub> –3% C	–	0.0213(3)	6.88(7)	2.68(14)
87%Mg–10%Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>0.3</sub> –3% C	–	0.0226(5)	6.78(9)	2.77(20)
87%Mg–10%Ti <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> O–3% C	–	0.0146(2)	6.40(7)	2.83(11)
87%Mg–10%TiFe–3% C	–	0.0153(1)	6.37(5)	2.60(5)
80 %Mg–20 %Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>0.5</sub> +5 %C	–	0.0297(5)	6.03(6)	2.5

Примітка: \* індукційний період

*Композити магній – графіт.* На рис. 8. наведені криві сорбції водню сумішами порошоків магнію та графіту в процесі високоенергетичного помелу у середовищі водню. Помел магнію в суміші з порошком графіту приводить до суттєвого зростання швидкості гідрування. Для порівняння наведена крива сорбції водню при механохімічному гідруванні чистого магнію у тих же умовах. Додавання до магнію 2 мас. % порошку графіту приводить до збільшення швидкості гідрування магнію у 2.3 рази. При збільшенні кількості графіту у суміші ефект послаблюється – константа швидкості гідрування магнію поступово зменшується (табл. 4 та рис. 8).

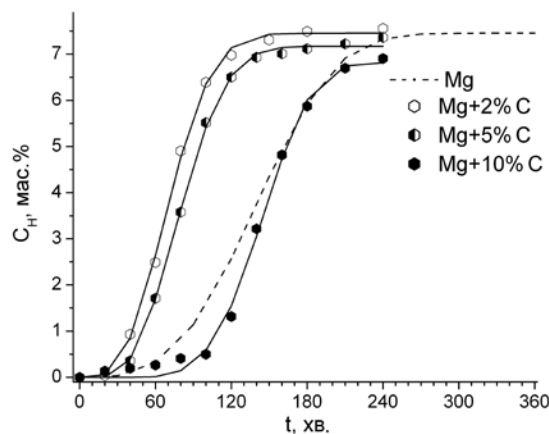


Рис. 8. Криві абсорбції водню сумішами магнію з графітом в процесі механохімічного помелу у водні (3 МПа H<sub>2</sub>)

Крім того, при додаванні графіту з'являється початковий індукційний період, коли гідрування не відбувається. Тривалість індукційного періоду зростає із збільшенням кількості графіту у вихідній суміші, від 10 хв. для 2% добавки до 40 хв. для 10% добавки графіту. Каталітичний вплив графіту на механохімічне гідрування магнію можна

## Зберігання водню

пояснити двома факторами. З одного боку, присутність вуглецю на поверхні магнію сприяє дисоціації молекул водню [36]. З іншого, графіт запобігає «холодному зварюванню» частинок металічного магнію в процесі високенергетичного помелу, пришвидшуючи таким чином його подрібнення і збільшення площі питомої поверхні. Нами показано що, оптимальна кількість добавки графіту до магнію складає 2-5%.

Композити магній – ІМС – графіт. Композитний матеріал 80мас.%Mg–20мас.%Ti<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>0.5</sub> характеризується високою швидкістю гідрування: на протязі перших 5 секунд реакції зразок поглинає 3-3,7 мас.% водню за температур 150-200 °С, далі процес сповільнюється – протягом 5 хв досягається ємність 3.2-4.0 мас.% H. Криві поглинання водню композитом Mg–20 мас.%Ti<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>0.5</sub>+5 мас.%C (рис. 9) свідчать, що добавка графіту приводить до досягнення значно вищої сорбційної ємності – 5.2-5.3 мас. % водню за температур 150-200 °С. Дослідження десорбції синтезованих гідридів за різних температур та тиску водню ~0.12 МПа показали, що при температурах 300-325°С протягом 1-2 хв відбувається повне виділення водню.

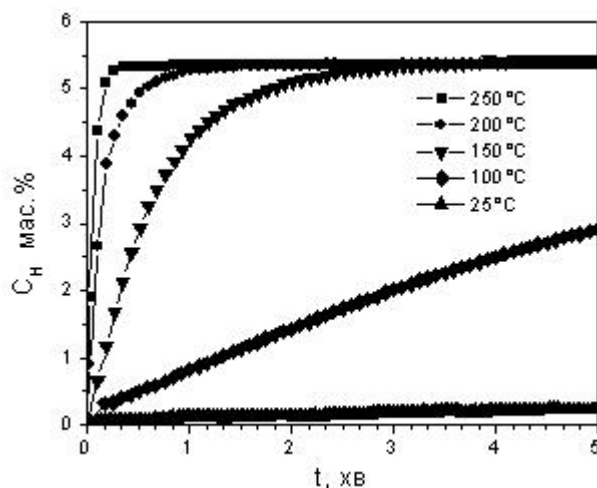


Рис. 9. Криві гідрування композиту 80 мас.% Mg-20 мас.% Ti<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>0.5</sub>+5 мас.% C за різних температур та тиску водню 2 МПа

Серед досліджених у цій роботі сплавів Ti-Fe (Ti<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>x</sub>, Ti<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O, TiFe) найвищий каталітичний ефект на механохімічне гідрування магнію має Ti<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>0.3</sub> (див. табл. 5), що можна пояснити кращими активаційними та кінетичними характеристиками взаємодії з воднем для цієї сполуки в порівнянні TiFe та Ti<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O [57]. Гідрування магнію в присутності добавок TiFe та Ti<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O відбувається з однаковою швидкістю, тобто вміст кисню в складі ІМС практично не впливає на її каталітичний ефект.

Вплив графіту та ІМС на воденьсорбційні властивості композитів. Досліджено вплив вуглецю на властивості композитів Mg-ІСМ на прикладі зразків Mg-10% Zr<sub>3</sub>V<sub>3</sub>O<sub>0.6</sub> та Mg-10% Zr<sub>3</sub>V<sub>3</sub>O<sub>0.6</sub>-3%С. Після механохімічного синтезу та десорбції

## Зберігання водню

у динамічному вакуумі ( $10^{-3}$  Па) при  $350^{\circ}\text{C}$  матеріали повторно гідрували за однакових умов. За цих температур обидва композити характеризуються надзвичайно високою швидкістю абсорбції водню. Проте в матеріалі, який не містить вуглецю абсорбція практично зупиняється при досягненні воденьсорбційної ємності 4.3-4.5 мас.% (що відповідає перетворенню Mg в  $\text{MgH}_2$  на 65-70%). Причиною такого різкого сповільнення ймовірно є утворення неперервного гідридного шару на міжзеренних границях магнію. При певній товщині гідридного шару дифузія водню вглиб зерен стає практично неможливою, процес гідрування зупиняється і частина магнію залишається непрогідрованою. Повного насичення матеріалу воднем можна досягти лише нагрівом до вищих температур ( $300\text{-}350^{\circ}\text{C}$ ). Композит Mg-10%ІМС-3%С в аналогічних умовах експерименту майже повністю насичується воднем протягом 1 хв (див. рис.10).

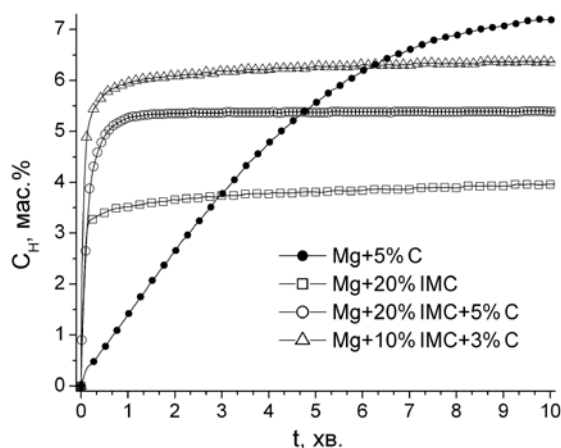


Рис. 10. Абсорбція водню композитними матеріалами (регідрування при  $200^{\circ}\text{C}$ ; 2 МПа  $\text{H}_2$ )

Пояснити це можна тим, що вуглець полегшує дифузію водню в об'єм частинок магнію. Проте це припущення вимагає додаткових досліджень. Слід зазначити, що швидка кінетика гідрування потрійних композитів Mg-ІМС-С зумовлена виключно каталітичним впливом ІМС. Швидкість абсорбції водню композитами Mg-графіт є на порядок нижчою ніж для Mg-ІМС-С. Для порівняння, на рис. 10 наведена крива абсорбції водню композитом Mg-5%С за температури  $200^{\circ}\text{C}$  та тиску 2 МПа. Повного насичення (7.2 мас.% H) цей матеріал досягає через 15 хв від початку гідрування. Таким чином показано, що механохімічне модифікування магнію кисеньстабілізованими ІМС на основі титану і цирконію приводить до зниження температури гідрування магнію і значного покращення кінетики абсорбції-десорбції, а додавання вуглецю збільшує ступінь перетворення  $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$  та покращує циклічну стабільність

## **Зберігання водню**

композиту при багатократному циклуванні абсорбція-десорбція водню.

\* \* \*

В результаті дослідження сплавів потрійних систем на основі Mg:

- побудовано ізотермічний переріз діаграми Mg–Mn–Ni при 500°C та виявлено існування сполуки  $Mg_3MnNi_2$  зі структурою типу  $Ti_2Ni$ . Вперше синтезовано сплав  $Mg_{88}Mn_4Ni_8$ , який характеризується ємністю 5.4 ваг.% H. Наводнювання сплавів  $Mg_{88}M_4Ni_8$  (M = Mn, Ti, Al) виявило їх високу ємність за воднем та покращені кінетичні параметри абсорбції та десорбції водню.

В результаті наводнення композитних матеріалів на основі магнію в процесі помолу показано переваги механохімічного гідрування:

- швидкість механохімічного гідрування магнію вища ніж звичайного, не потрібна активація, досягається 100% перетворення  $Mg \rightarrow MgH_2$ , утворюється нанокристалічний матеріал з розміром частинок  $<0.5$  мкм.

Синтез і наводнення композитних матеріалів на основі магнію та  $\eta$ -фаз на основі титану та цирконію показали:

- каталітичний ефект додатків ІМС на гідрування Mg, а саме, сполуки  $Ti(Zr)_4Fe_2O_x$  пришвидшують у 4 рази перетворення  $Mg \rightarrow MgH_2$ ;
- значне покращення кінетики гідрування-дегідрування Mg;
- зниження температури десорбції водню у вакуум на 100-120 °C.

Показано, що добавки графіту до композитних матеріалів на основі магнію приводять до:

- збільшення циклічної стійкості композиту;
- збільшення ступеню перетворення  $Mg \rightarrow MgH_2$ .

На основі одержаних результатів пропонується розробка та створення водневого акумулятора з використанням магнієвих композитних матеріалів з робочими температурами сорбції-десорбції водню 200-300°C та воденьсорбційною ємністю 5-6 мас.% водню (до маси сорбуючого матеріалу).

### **Перелік посилань**

1. Jolibois M. P. Hydrolysis of Magnesium Hydride in the Presence of Ammonium Salts. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 1912;155:353–355.
2. Wiberg E., Goeltzer H., and Bauer R. Synthesis of  $MgH$  from the Elements. *Zeitschrift für Naturforschung*. 1951;6:394–395.
3. Ellinger F. J., Holley C. E., and McInteer B. B. The preparation and some properties of magnesium hydride. *J. Am. Chem. Soc* 1955;77:2647–2648.

4. Дымова Т. Н., Стерлядкина З. К., Сафронов В. Г. Синтез гидрида магния из неактивированного металла. Журн. неорг. Химии 1963;6:763–766.
5. Vigeholm B., Kjollet J., and Larsen B. Magnesium for hydrogen storage. J. Less-Common Met. 1980;74:341–350.
6. Маккей К. Водородные соединения металлов. – М.: Мир; 1968. :244 с.
7. P. Vajeeston, P. Ravindran, B. C. Hauback et al. Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH<sub>2</sub>. Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics 2006;73:224102.
8. Fernandez J. F. and Sanchez C. R. Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium. J. Alloys and Compounds 2002;340:189–198.
9. Zaluska A., Zaluski L., and Strom–Olsen J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. Ibid. 1999;288:P. 217–225.
10. C. P. Chen, B. H. Liu, Z. P. Li, Q. D. Wang Hydriding properties of La<sub>2</sub>Mg<sub>16</sub>Ni alloy prepared by mechanical milling in benzene. Z. Phys Chem. 1993;181:259–262.
11. Liang G., Wang E., and Fang S. Hydrogen absorption and desorption characteristics of mechanically milled Mg–35 wt.% FeTi<sub>1,2</sub> powders. J. Alloys and Compounds 1995;223:111–114.
12. Констанчук И. Г., Иванов Е. Ю., Болдырев В. В. Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механохимическими методами. Успехи химии 1998;67;№ 1:75–84.
13. K. Norskov, A. Houmuller, P. Johansson et al. Adsorption and Dissociation of H<sub>2</sub> on Mg Surfaces. J. Less-Common Met. 1981;46:257–261.
14. Krozer A. and Kasemo B. Equilibrium hydrogen uptake and associated kinetics for the Mg–H<sub>2</sub> system at low pressures. J. Phys. Condens. Matter 1989;1:1533–1538.
15. F. Stillesjö, S. Olafsson, B. Hjörvasson, E. Karlsson Hydride formation in Mg/Ni multilayers, studied by hydrogen profiling and volumetric measurements. Z. Phys. Chem. 1993;181:353–361.
16. B. Vigeholm, K. Jensen, B. Larsen, A. Schrøder Pedersen Elements of hydride formation mechanisms in nearly spherical magnesium powder particles. J. Less-Common Metals 1987;131:133–141.
17. Reilly J. J. and Wiswall R. H. Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and copper. Inorg. Chem. 1967;6:2220–2223.
18. Reilly J. J. and Wiswall R. H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg<sub>2</sub>Ni. Inorg. Chem. 1968;7:2254–2256.
19. Blomqvist H. Magnesium ions stabilizing solid-state transition metal hydrides. Doctoral Dissertation, Institutionen for Fysikalisk kemi, Oorganisk kemi och Strukturkemi,

- Stockholms Universitet, 106 91 Stockholm, 2003.
20. J. J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon et al. Dimagnesium Iron(II) Hydride,  $Mg_2FeH_6$ , Containing Octahedral  $FeH_6^{4-}$  Anions. *Inorg. Chem.* 1984;23:1953–1957.
  21. Huot J., Hayakawa H., and Akiba E. Preparation of the hydrides  $Mg_2FeH_6$  and  $Mg_2CoH_5$  by mechanical alloying followed by sintering. *J. Alloys and Compounds* 1997;248:164–167.
  22. P. Selvam, B. Viswanathan, C. S. Swamy, V. Srinivasan Magnesium and magnesium alloy hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy* 1986;11:169–192.
  23. B. Darriet, M. Pezat, A. Hbika, P. Hagenmuller. Application of magnesium rich rare-earth alloys to hydrogen. *Ibid.* 1980;5:173–178.
  24. Zaluska A., Zaluski L., and Ström-Olsen J. O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and  $Mg_2Ni$ . *J. Alloys and Compounds* 1999;289:197–206.
  25. J. Huot, G. Liang, S. Boily et al. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. *Ibid.* 1999;293/295:495–500.
  26. Oelerich W., Klassen T., and Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. *Ibid.* 2001;315:237–242.
  27. Barkhordarian G., Klassen T., and Bormann R. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using  $Nb_2O_5$  as catalyst. *Scripta Materialia* 2003;49:P. 213–217.
  28. K.-F. Aguey-Zinsou, T. Nicolaisen, J. R. Ares Fernandez et al. Effect of nanosized oxides on  $MgH_2$  (de)hydriding kinetics. *J. Alloys and Compounds* 2007;434/435:738–742.
  29. Imamura H. and Sakasai N. Hydriding characteristics of Mg-based composites prepared using a ball mill. *Ibid.* 1995;231:810–814.
  30. Imamura H., Sakasai N., and Kajii Y. Hydrogen absorption of Mg-based composites prepared by mechanical milling: Factors affecting their characteristics. *Ibid.* 1996;232:218–223.
  31. Imamura H., Sakasai N., and Fujinaga T. Characterization and hydriding properties of Mg-graphite composites prepared by mechanical grinding as new hydrogen storage materials. *Ibid.* 1997;253/254:34–37.
  32. H. Imamura, Y. Takesue, T. Akimoto, S. Tabata. Hydrogen-absorbing magnesium composites prepared by mechanical grinding with graphite: effects of additives on composite structures and hydriding properties. *Ibid.* 1999;293/295:564–568.
  33. H. Imamura, S. Tabata, Y. Takesue et al. Hydriding–dehydriding behavior of magnesium composites obtained by mechanical grinding with graphite carbon. *Int. J. Hydrogen Energy* 2000;25:837–843.
  34. S. Dal Toè, S. Lo Russo, A. Maddalena et al. Hydrogen desorption from magnesium hydride–graphite nanocomposites produced by ball milling. *Materials Science and Engineering* 2004;B108:24–27.
  35. Shang C. X. and Guo Z. X. Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of

- mechanically milled  $\text{MgH}_2$ . *J. Power Sources* 2004;129:73–80.
36. H. Imamura, S. Tabata, N. Shigetomi et al. Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium. *J. Alloys and Compounds* 2002;330/332:579–583.
  37. Chen Y. and Williams J. S. Formation of metal hydrides by mechanical alloying. *Ibid.* 1995;217:181–184.
  38. Tessier P. and Akiba E. Catalysed reactive milling. *Ibid.* 1999;293/295:400–402.
  39. J.-L. Bobet, B. Chevalier, M. Y. Song, B. Darriet Improvements of hydrogen storage properties of Mg-based mixtures elaborated by reactive mechanical milling. *Ibid.* 2003;356/357:603–607.
  40. Bobet J.-L., Castro F. J., and Chevalier B. Effects of reactive mechanical milling conditions on the physico-chemical properties of  $\text{Mg}+\text{Cr}_2\text{O}_3$  mixtures. *Ibid.* 2004;376:205–210.
  41. Doppiu S., Schultz L., and Gutfleisch O. In situ pressure and temperature monitoring during the conversion. *Ibid.* 2007;427:204–208.
  42. Gennari F. C., Castro F. J., and Urretavizcaya G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. *Ibid.* 2001;321:46–53.
  43. A.A. Nayeb Hashemi, J. B. Clark. Mg-Ni (Magnesium-Nickel) In: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio 1990 p25-2530.
  44. A.A. Nayeb Hashemi, J. B. Clark. Mg-Mn (Magnesium-Manganese) In: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio 1990. p2520-2521.
  45. N.A. Gokcen. Mn-Ni (Manganese-Nickel). In: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio 1990. p2580-2583
  46. E.I.Gladyshevskiy, J.B. Kuz'ma, P.I. Kripyakevich. Crystal structures of the compounds  $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{V}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ , and related chromium and tantalum compounds. *Russ. J. Struct. Chem.* 1963;4:372-379.
  47. K.J. Range, F. Rau and U.Klemen. Aluminium Trimagnesium Diplatinum. *Acta Cryst.* 1990;C46:2454-2455.
  48. G. Lu, L. Chen, L. Wang, H. Yuan. Study on the phase composition of  $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{Ni}$  (M=Al, Ti) alloys. *J. Alloy Compd.* 2001;321;L1–L4.
  49. F.C. Gennari, G. Urretavizcaya, J.J. Andrade Gamboa, G. Meyer, New Mg-based alloy obtained by mechanical alloying in the Mg-Ni-Ge system. *J. Alloy Compd.* 2003;354:187–192.
  50. T.J. Flanagan, W.A. Oates. Thermodynamic of Intermetallic compound-hydrogen system, In: *Hydrogen in intermetallic compounds I. Topics in Applied Physics*, ed. L.



- Schlapbach, Berlin, Springer-Verlag, p. 47-85.
51. S. Orimo, H Fujii. Materials science of Mg-Ni-based new hydrides. Appl. Phys. A. 2001;72:167-186.
  52. Aoki, K. Saito, S. Towata. Hydrogen absorption kinetics and structural properties of  $Mg_{85}Ni_{10}Ca_5$  and  $Mg_{90}Ni_{10}$ . J. Alloy Compd. 2005; 386:217–221
  53. Завалій І. Ю. Нові гідриди інтерметалічних сполук і сплавів на основі цирконію та титану. Автореф. дис. д-ра... хім. наук. Львів: 2006. p 34.
  54. I. Yu. Zavaliy, R. V. Denys, I. V. Koval'chuck et al. Crystal structure analysis of  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  deuterides. Proceed. VIII Int. Conf. "Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials" (ICHMS-2005). Sevastopol; 2005. p 94–97.
  55. N. Gerard and S. Ono. Hydride Formation and Decomposition Kinetics, Chap.4 in L.Schlapbach (ed.) Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Topics in Applied Physics. Springer-Verlag; 1992. p165-195.
  56. P. Vajeeston, P. Ravindran, B.C. Hauback, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, S. Furuseth, M. Hanfland, Structural stability and pressure-induced phase transitions in  $MgH_2$ . Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 2006;73:224102.
  57. I.Yu. Zavaliy, R.V. Denys, I.V. Koval'chuck, A.B. Riabov, R.G. Delaplane. Hydrogenation of  $Ti_{4-x}Zr_xFe_2O_y$  alloys and crystal structure analysis of their deuterides. Chemistry of Metals and Alloys. 2009; 2:59-67.

## **2.5. ЕЛЕКТРОННА БУДОВА І ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ МЕТАЛОГІДРИДІВ**

Низька масова воднева ємність (1.5–2.5 мас.%) відомих воденьсорбуючих матеріалів - гідридів інтерметалічних сполук - робить неможливим їх використання як акумуляторів водню в автотранспортних засобах незважаючи на швидку кінетику абсорбції / десорбції водню і прийнятними рівноважними співвідношеннями між тиском водню і температурою ( $P_{H_2} > 1$  атм при  $T < 100^\circ C$ ). Так, виходячи з вимог Департаменту енергетики США (DOE) [1], в даний час в якості стандарту масова / об'ємна ємність для застосування систем зберігання водню, що розроблені до 2010 р., повинна складати 6.0 мас.% Н / 45 кг/м<sup>3</sup>. Це означає, що масова воднева ємність матеріалу для зберігання водню повинна бути порядку 10 мас.% Н. Відомі на даний час гідриди легких елементів, що наближаються за своєю водневою ємністю до вказаного показника, характеризуються або надто високими температурами розкладу (MgH<sub>2</sub>, 7.6 мас.% Н,  $P_{H_2} \sim 1$  атм при  $T \sim 300^\circ C$ ), або не можуть бути синтезованими шляхом прямої взаємодії вихідного металу з воднем (AlH<sub>3</sub>, 10 мас.% Н,  $P_{H_2} \sim 1$  атм при  $T \sim 150^\circ C$ ). Іншим недоліком гідридів легких елементів є надто повільна кінетика їх розкладу. Ліквідація вказаних недоліків в даний час є досить значною проблемою, на розв'язок котрої направлені інтенсивні дослідження, що проводяться у всьому світі. Метою таких досліджень є: зниження термічної стабільності та температури розкладу для гідридів магнію та його сплавів, реалізація оборотних процесів гідрування / дегідрування в системах на основі алюмінію (аланати, спроба прямого синтезу AlH<sub>3</sub>), покращення кінетики реакцій розкладу і утворення гідридів легких елементів. Для вирішення вказаної проблеми використовують ефективні синтетичні (введення каталізаторів, механохімічна обробка, синтез при високих тисках водню, або у водневій плазмі) та сучасні аналітичні (наприклад, *in situ* дифракційні дослідження з використанням синхротронного і нейтронного випромінювання) методи, однак

## ***Зберігання водню***

загальний висновок залишається напівемпіричним, що, як правило, пов'язаний з реалізацією стратегії проб та помилок.

Для масштабного застосування гідридів інтерметалідів складу  $AB$  та  $AB_2$  ( $A=Ti, Zr; B=Fe, V, Mn, Cr$  та інш.) в стаціонарних системах збереження водню необхідно вирішити іншу проблему – зниження температури та тиску активації, тобто пом'якшення умов активації, за яких досягається максимальна воднева ємність в максимально короткий час вже в першому циклі гідрування. Крім того, вказані матеріали надзвичайно чутливі до наявності у вихідному водні газових домішок (в першу чергу, кисню і водяних парів), котрі помітно гальмують кінетику їх гідрування, а в деяких випадках повністю подавляють дану реакцію. Тому в даний час в стаціонарних металогідридних системах зберігання водню надають перевагу використанню більш надійним у цьому відношенні сплавів  $AB_5$ ,  $A=PZM$ ,  $B=Ni$  (основа),  $Al, Mn$  і т.п., незважаючи на їх меншу водневу ємність (1.2–1.5 мас.% H проти 2-2.5 % для титан- і цирконій-вміщуючих сплавів), високу вартість та дефіцит вихідних компонентів. Ще в ранніх роботах [2] було показано, що основні механізми, котрі відповідають за активацію і реакційну здатність гідридоутворюючих інтерметалідів по відношенню до водню включають процеси на їх поверхні. Пізніше здійснювались неоднократні спроби модифікації поверхні гідридоутворюючих інтерметалідів з метою пом'якшення умов їх активації і підвищення опору «отруєнню» домішками, що присутні у водні. Однак, як і у першому випадку, підхід до вирішення проблеми досі в основному зводиться до емпіричного пошуку відповідних методів і технологій, залишаючись малоефективним и трудоємким.

Можливі шляхи вирішення вказаних проблем визначились в результаті чисельних рентгеноспектральних досліджень електронної структури, характеру хімічних зв'язків метал-водень та хімічного стану поверхні металогідридів, які були виконані в ІІМ НАН України на протязі останніх 20 років методами рентгенівської емісійної, абсорбційної та фотоелектронної спектроскопії. Цими експериментальними дослідженнями гідридів металів III та IV групи таблиці Менделєєва, гідридів інтерметалідів складу  $AB, AB_2$  та  $AB_5$  вперше було встановлено зв'язок електронних властивостей металогідридів з їх воденьсорбційними властивостями і стабільністю. Зокрема, встановлено кореляцію ступеню іонності метал-водневих зв'язків гідридів з їх термічною стабільністю та температурою розкладу [3-7]. Ця встановлена на підставі експериментальних (рентгеноспектральних) даних кореляція знайшла своє підтвердження в теоретичних розрахунках електронної структури гідридів металів [8] та гідридів інтерметалічних сполук [9, 10], які показали, що між електронною структурою і воденьсорбційними та термодинамічними властивостями дійсно існує

кореляція. Встановлено також зв'язок елементного складу поверхневого шару гідридів, зарядового стану та каталітичних властивостей атомів, що його складають, тобто хімічного стану поверхні з температурою її активації та реакційною здатністю, вивчено механізм процесу термічної активації інтерметалідів, в тому числі багатокомпонентних, розроблено фізичну модель цього процесу [11,12]. Цей доробок авторів у вивченні електронної будови металогідридів та характеру їх хімічних зв'язків, хімічного стану поверхні і виявлені ними кореляції та закономірності дозволили сформулювати низку наукових принципів щодо вибору елементного складу та легування металогідридів, вибору способу і умов їх отримання (гідрування з газової фази, механосинтез в середовищі водню під тиском, електрохімічне гідрування) з метою забезпечення необхідних властивостей і експлуатаційних характеристик [13,14].

### **Дослідження взаємозв'язку електронної структури та характеру хімічних зв'язків метал-водень з воденьсорбційними властивостями та термічною стабільністю металогідридів**

Відомо, що характер хімічних зв'язків і енергетичної зонної структури визначає більшість важливих фізико-хімічних властивостей гідридів металів та їх сплавів, суттєво впливає на зв'язок  $p$ - $c$ - $T$  (тиск-вміст водню-температура), тобто на дуже важливі в практичному відношенні воденьсорбційні властивості гідридоутворюючих сполук. Тому визначення електронного заряду іону водню, що занурений в металічну ґратку, величини та знаку цього заряду в залежності від природи металу, який гідрується, легуючих елементів, концентрації водню та інших факторів є одним з головних питань теорії та практики гідридів.

Експериментальні дані рентгеноспектроскопічних досліджень металогідридів вказують на існування кореляції між величиною перенесеного від металу до водню заряду, тобто між ступенем іонності метал-водневих зв'язків та величиною рівноважного тиску, що відповідає плато ізотерми. Останній, як відомо пов'язаний з термічною стабільністю металогідриду. Тому можна припустити, що термічна стабільність металогідридів, їх температура дисоціації також залежать від характеру метал-водневих зв'язків і, в першу чергу, від їх іонної складової. Далі буде іти мова про дослідження такого зв'язку термічної стабільності металогідридів з їх електронною структурою, зокрема характером їх хімічних зв'язків метал-водень. Розуміння вказаного зв'язку, його обґрунтування, на разі потрібні для реалізації однієї з головних ідей проектів, направлених на створення нових воденьсорбуючих матеріалів, - через вплив на електронні властивості та характер хімічних зв'язків метал-водень

## **Зберігання водню**

впливати та покращувати воденьсорбційні, кінетичні та термодинамічні характеристики гідридів Mg, Ti та їх сплавів шляхом вибору їх складу, легування, механічної обробки тощо.

### **Дослідження експериментальних рентгеноспектральних даних, що вказують на існування зв'язку між характером хімічних зв'язків метал-водень і термічною стабільністю гідридів інтерметалічних сполук складу АВ і АВ<sub>5</sub> та гідридів металів III, IV групи таблиці Менделєєва**

Зв'язок тиску плато ізотерми, термічної стабільності воденьвміщуючої фази з такими геометричними характеристиками її кристалічної структури як об'єм елементарної комірки, розмір міжвузельних пор, відстань між атомами ґратки встановлено багатьма дослідниками. Оскільки геометричні характеристики елементарної комірки тісно пов'язані з параметрами електронної будови гідридної фази [15-18], то можна очікувати також суттєвого зв'язку термічної стійкості (і тиску плато) металогідриду з характеристиками його електронної структури, наприклад, з характером метал-водневих зв'язків у гідриді, з величиною перенесеного заряду від атомів металу до атомів водню (чи навпаки). Одну з таких кореляцій вдалось встановити при вивченні методом рентгенівської абсорбційної спектроскопії електронної структури гідридів металів III, IV групи таблиці Менделєєва і гідридів інтерметалідів типу АВ і АВ<sub>5</sub> [3-7,13]. Прямим рентгеноспектральним методом [19] по зсуву спектрів поглинання металів-компонентів гідридоутворюючих сполук при переході до їх гідридів встановлено зв'язок між величиною перенесеного від металу до водню заряду та величиною рівноважного, що відповідає плато ізотерми, тиску водню. Можна сказати, що встановлена кореляція між ступенем іонності метал-водневих зв'язків у вивчених гідридах та їх воденьсорбційними і термодинамічними властивостями. Ця кореляція може представляти не тільки науковий, але і практичний інтерес. Вона дозволяє краще зрозуміти механізм зниження термічної стабільності металогідридів, наприклад, шляхом їх механічного диспергування і механічного легування, а отже, може бути корисною в пошуку найбільш ефективного шляху зниження або підвищення термічної стабільності гідридів.

Перед тим, як перейти до обговорення експериментальних даних, що вказують на існування вищезгаданої кореляції, покажемо яким же чином із рентгенівських спектрів поглинання отримують інформацію про характер хімічного зв'язку в сполуках, зокрема про іонну складову зв'язку .

## Зберігання водню

Як відомо, поглинання рентгенівського фотона атомом речовини відбувається при умові, що енергія кванта  $h\nu$  сумірна за величиною з енергією зв'язку одного з електронів атома. Тому перше, що потрібно відмітити, це - енергія краю чи скачка поглинання дорівнює енергії внутрішнього електрона, наприклад, енергії зв'язку  $1s$  електрона у випадку К-краю поглинання. Далі, із закону Мозлі, що виражає залежність енергії краю поглинання чистого елемента від його атомного номера, впливає також і залежність енергії краю поглинання від постійної повного екранування  $\sigma$ , котра виражає ступінь екранування  $1s$  електрона всіма іншими електронами атома. Оскільки при входженні атома в хімічну сполуку величина постійної екранування  $\sigma$  змінюється, то енергія К-краю поглинання в різних сполуках буде мати різну величину, тобто К-край поглинання елемента в сполуці може виявитись зміщеним в шкалі енергій на деяку величину  $\delta E$  відносно К-краю поглинання чистого елемента. Цю зміну енергії К-краю поглинання  $\delta E$ , що дорівнює зміні енергії зв'язку  $1s$  електрона, електростатична модель точкового заряду Зігбана і модель зовнішнього екранування Каральника дозволяють пов'язати з ефективним зарядом атома  $q$  простим лінійним співвідношенням. Із зарядом же атома пов'язані і через нього виражаються різні характеристики хімічного зв'язку, такі як електрохімічна валентність, ступінь окислення, ступінь іонності зв'язку. Таким чином, визначаючи зсув К-краю поглинання елемента в досліджуваній сполуці відносно його положення в чистому елементі та еталонних сполуках, для котрих ефективний заряд атома і характеристики зв'язку відомі, можна визначити, наприклад, ступінь іонності зв'язку в досліджуваній сполуці. Якщо в експерименті вказаний зсув К-краю поглинання елемента в сполуці не спостерігається, то це можна інтерпретувати як відсутність іонної складової зв'язку даного елемента з партнерами по зв'язку.

В результаті численних експериментів, що проводились авторами в ІІМ НАНУ, було помічено, що металогідриди, в котрих рівноважний тиск при кімнатній температурі близький до атмосферного і котрим притаманна низька термічна стійкість і котрі дисоціюють при достатньо низьких температурах, як правило демонструють практично повну відсутність іонної складової метал-водневих зв'язків, які виявлялись переважно ковалентного або ковалентно-металевого типу. Рентгеноспектральні дослідження [3,6] двох металогідридів  $TiFeH_{1,8}$  та  $LaNi_5H_{6,9}$ , котрі сьогодні знайшли найбільше практичне застосування, підтверджують ці спостереження. Дійсно, із рис.1(a,b) та таблиці 1 видно, що при переході від  $TiFe$  до  $TiFeH_{1,8}$  зсув К-спектрів поглинання заліза і титану в межах похибки вимірювань відсутні, що свідчить про однаковий зарядовий стан атомів заліза і титану в інтерметаліді і його гідриді і

## Зберігання водню

дозволяє говорити про те, що атоми водню при утворенні зв'язку Me – H не віддають атомам-сусідам титана і заліза помітної частини свого заряду, тобто іонна складова метал-водневих зв'язків у гідриді  $\text{TiFeH}_{1,8}$  практично відсутня. В той же час, цьому гідриду, як відомо, притаманний рівноважний тиск, що близький до атмосферного, та низька температура його дисоціації.

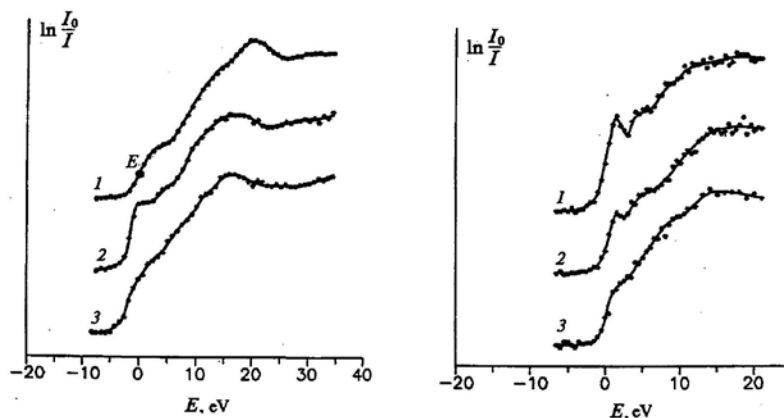


Рис. 1. К-краї поглинання Fe (a) і Ti (b): 1 – метал, 2 – TiFe, 3 - TiFeH<sub>1,8</sub>

Таблиця 1. Зсув К-країв поглинання Fe і Ti в сполуках TiFe і TiFeH<sub>1,8</sub> відносно їх положення в металічному залізі та титані

Сполука	Зсув К-краю Fe, eV	Зсув К-краю Ti, eV
Fe	0,0 ± 0,2	
Ti		0,0 ± 0,20
TiFe	-1,3 ± 0,2	+0,3 ± 0,22
TiFeH <sub>1,8</sub>	-1,3 ± 0,2	+0,3 ± 0,22

При утворенні гідриду  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,9}$  зарядовий стан атомів нікелю і лантану практично не змінюється і залишається таким же, як і у  $\text{LaNi}_5$ . Про це свідчить практично однакове положення точки “А” на кривих К-спектрів поглинання нікелю в  $\text{LaNi}_5$  і  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,9}$  та на кривих L<sub>111</sub>-спектрів поглинання лантану в цих сполуках, котрі приведені на рис.2 і 3 [6].

## Зберігання водню

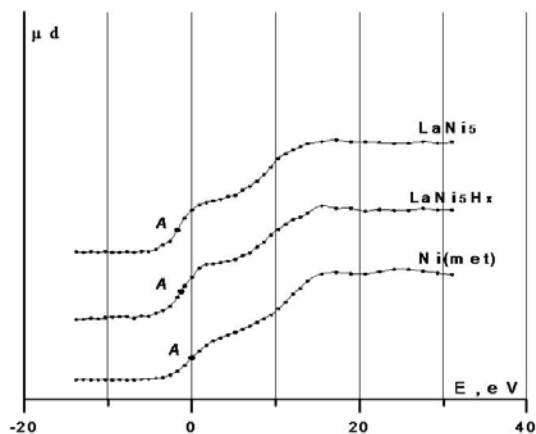


Рис. 2. Рентгенівські К-спектри поглинання Ni в металі,  $\text{LaNi}_5$  і  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x=6.9$ )

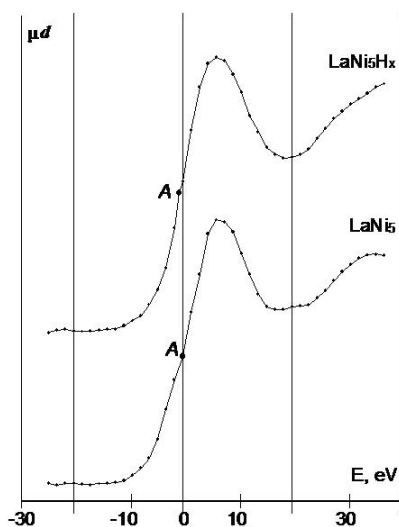


Рис. 3. Рентгенівські  $L_{111}$ -краї поглинання La в  $\text{LaNi}_5$  і  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  ( $x=6.9$ )

Цей результат дозволяє констатувати відсутність перенесення заряду від атомів лантану і нікелю до атомів водню при переході  $\text{LaNi}_5 \rightarrow \text{LaNi}_5\text{H}_{6.9}$ , а, отже, говорити про відсутність іонної складової метал-водневих зв'язків La-H і Ni-H, і характеризувати ці зв'язки як суттєво ковалентні або ковалентно-металеві. Зауважимо, що гідриди  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.9}$  і  $\text{TiFeH}_{1.8}$  розкладаються при невисокій температурі, а рівноважний тиск при кімнатній температурі близький до атмосферного.

Отримані дані вивчення методом рентгенівської абсорбційної спектроскопії (РАС) характеру хімічних зв'язків у бінарних гідридах Ti, Zr, Hf [4], а також ітрію [7], свідчать про існування кореляції між ступенем іонності зв'язків Me-H в цих гідридах та їх термічною стійкістю. В гідриді титану  $\text{TiH}_{1.83}$ , котрий термічно значно стійкіший за  $\text{TiFeH}_{1.8}$  та  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.9}$  і температура розкладу котрого вища  $500^\circ\text{C}$ , а рівноважний тиск при кімнатній температурі значно нижчий атмосферного, зв'язки титан-водень, ґрунтуючись на результатах рентгеноспектрального вивчення (рис.4), вже не можна віднести до чисто ковалентних.



## Зберігання водню

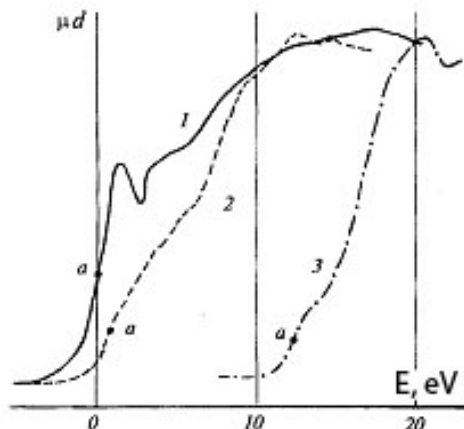


Рис. 4. Рентгенівські К-краї поглинання титану: 1- металічний Ti , 2-  $TiH_2$ , 3-  $TiO_2$

Враховуючи зсув порядку 0,9 eV К-краю поглинання титану в  $TiH_{1,83}$  у порівнянні з його положенням в металічному титані, можна зробити висновок про передавання атомами титану частини своїх валентних електронів атомам водню, тобто про частково іонний характер зв'язків Ti-H, котрі, в основному, є ковалентного типу. До аналогічних висновків приходимо з аналізу характеру Me-H зв'язків у гідридах цирконію і гафнію.

Чутливість рентгенівських К-країв поглинання титану та заліза не однакова до зміни зарядового стану атомів. Чутливість К-країв заліза вища. Рис. 5 демонструє, що у відповідності з правилом Кунця, більший енергетичний зсув К-краю заліза відповідає сполуці з вищою валентністю заліза: 10 eV у  $FeSO_4$  та 14 eV у  $Fe_2O_3$ .

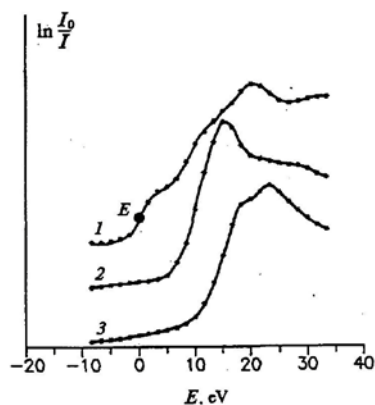


Рис. 5. Рентгенівські К-краї поглинання заліза: 1 - метал, 2-  $FeSO_4$ , 3-  $Fe_2O_3$

Значний зсув К-краю заліза при переході від чистого металу до сполуки  $FeSO_4$  (10 eV) вказує на досить високу чутливість методу до перенесення заряду (враховуючи похибку експерименту порядку 0,2 eV у визначенні положення К-краю поглинання в шкалі енергій). Рентгенівський К-край поглинання титану зсувається на 12,3 eV при переході від металу до  $TiO_2$  (Рис. 4), тобто коли зарядовий стан атомів

## Зберігання водню

титану змінюється від  $Ti^0$  до  $Ti^{4+}$ . Однак навіть така чутливість К-країв поглинання титану є достатньою для виявлення змін в зарядовому стані атомів титану на рівні близько 0,1 заряду електрона.

Отримані в [7,13] і наведені на рис.6 К-спектри поглинання ітрію в його гідридах показали, що і в цьому випадку можна говорити про існування суттєвого зв'язку між термічною стабільністю гідриду ітрію і величиною іонної складової його метал-водневих зв'язків, якщо про термічну стабільність судити за температурою початку інтенсивного розкладу гідридної фази, а іонну складову Ме-Н зв'язків оцінювати за величиною зсуву К-краю поглинання ітрію в гідриді відносно того ж краю поглинання металічного ітрію.

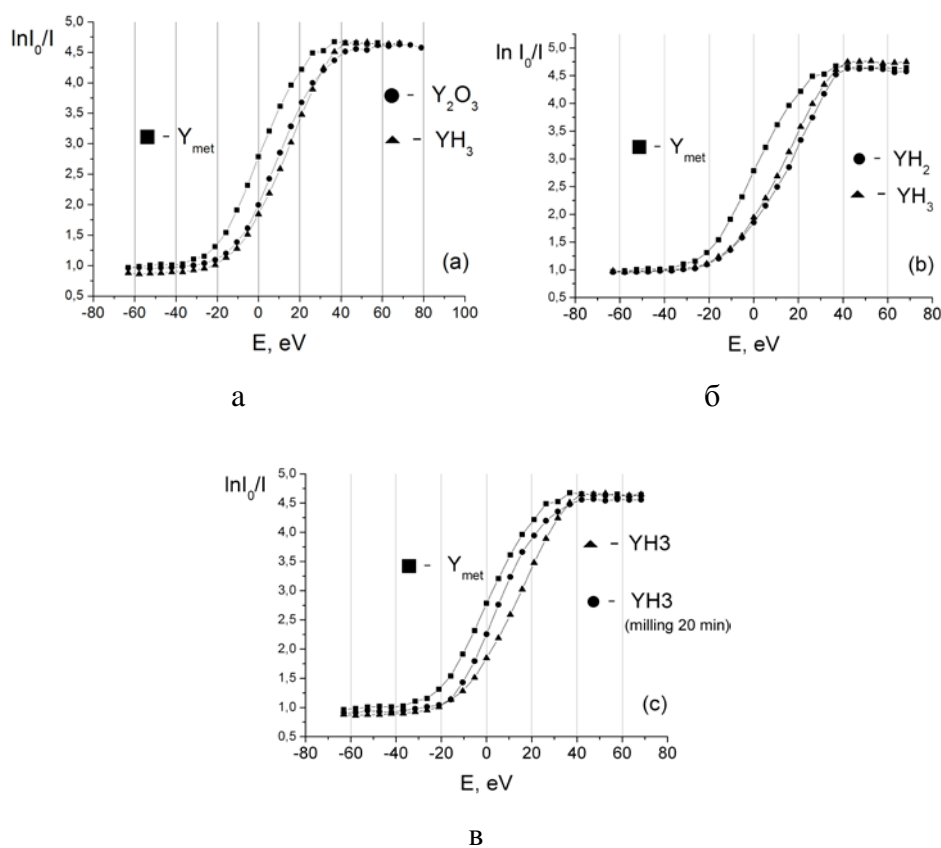


Рис. 6. Рентгенівські К-краї поглинання ітрію в металі та сполуках: (а) -  $Y_2O_3$ ,  $YH_3$ ; (б) -  $YH_2$ ,  $YH_3$ ; (в) -  $YH_3$  і  $YH_3$  після 20 хвилинного помолу

Наші дослідження термодесорбції водню показують, що  $YH_2$  термічно більш стійкий, ніж  $YH_3$  (при тиску водню в реакторі 0,1 МПа розклад  $YH_3$  починається при нагріванні зразку вище  $350^{\circ}C$ , а розклад  $YH_2$  – вище  $1000^{\circ}C$ ). В той же час, К-край ітрію в  $YH_2$  зсунутий в бік більших енергій сильніше, ніж К-край ітрію в  $YH_3$ , відносно краю поглинання металічного ітрію, що свідчить про більшу іонну складову Ме-Н

## Зберігання водню

зв'язків у цього гідриду в порівнянні з  $\text{YH}_3$ . З цього експерименту видно, що вищій термічній стабільності гідриду відповідає більший ступінь іонності його метал-водневих зв'язків, а отже результати і цього рентгеноспектрального дослідження гідридів ітрію свідчать про наявність вищезгаданої кореляції.

На рис.6(с) наведено К-спектр поглинання ітрію в  $\text{YH}_3$ , котрий механічно оброблявся в кульовому планетарному млині протягом 20 хв. з кутовою швидкістю 1630 об./хв. Цей спектр поглинання, як видно з рисунка, зсунувся відносно спектру необробленого гідриду  $\text{YH}_3$  в бік менших енергій, що у відповідності зі спостережуваною кореляцією, повинно свідчити про зниження термічної стійкості обробленого гідриду ітрію. Дійсно, за допомогою методу термодесорбції водню нами встановлено, що в результаті механічного диспергування цього гідриду температура його розкладу знизилась більш, ніж на  $300^\circ$  (рис.7), тобто відбулось зниження його термічної стійкості, на що спектр поглинання ітрію відреагував зсувом в бік менших енергій (рис.6,с). Бачимо на цьому прикладі, що рентгенівські абсорбційні спектри можна використовувати для вивчення впливу на термічну стабільність гідридів різних процесів і факторів.

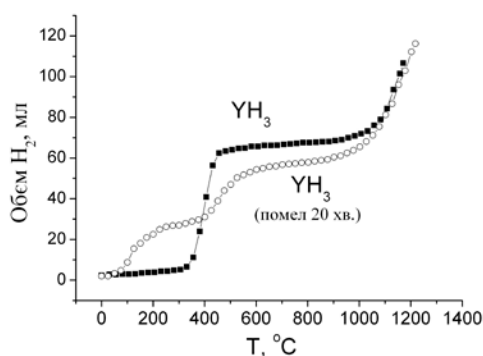


Рис. 7. Криві термодесорбції водню (при  $P=0,1$  МПа) з гідридів ітрію до та після механічного диспергування

### Дослідження зв'язку термічної стабільності з характером хімічних зв'язків Me-H гідридів інтерметалідів складу $\text{AB}_2$

Зв'язок переносу заряду з термічною стійкістю гідридів інтерметалічних сполук складу  $\text{AB}_2$ , зокрема інтерметалічної сполуки  $\text{ZrV}_2$ , раніше методами рентгенівської абсорбційної та термодесорбційної спектроскопії не досліджувався. Інформація про перенос заряду від атомів водню до атомів цирконію в гідриді  $\text{ZrV}_2\text{H}_{4,2}$  [20], яка отримана методом рентгенівської емісійної спектроскопії, викликала сумнів і

## Зберігання водню

потребувала перевірки більш прямим методом дослідження переносу заряду, а саме методом рентгенівської абсорбційної спектроскопії. Сплав  $ZrV_2$  отримували дуговою плавкою, для чого використовували цирконій та ванадій чистотою 99,99 та 99,999% відповідно. Після виготовлення сплав гомогенізували при температурі  $800^\circ\text{C}$  чотири доби, а потім при температурі  $1100^\circ\text{C}$  ще дві доби [21].

Гідрид  $ZrV_2H_4$  отримували на установці типу Сівертса прямим гідруванням із газової фази сплаву  $ZrV_2$  в результаті 3-х циклів гідрування-дегідрування. Перед гідруванням сплав  $ZrV_2$  термічно активувався у форвакуумі при температурі  $225^\circ\text{C}$ , після чого отримували гідрид  $ZrV_2H_4$  шляхом подачі водню в реактор при тиску 1 атм. і температурі  $225^\circ\text{C}$  з наступним охолодженням реактору до кімнатної температури, підтримуючи тиск водню в ньому постійним і вимірюючи при цьому об'єм сорбованого зразком водню по переміщенню поршня у вимірювальному циліндрі.

Рентгеноспектральне дослідження характеру хімічних зв'язків цирконій – водень в гідриді  $ZrV_2H_4$  інтерметалічної сполуки  $ZrV_2$  і, в першу чергу, іонної складової вказаних зв'язків проводили на рентгенівському абсорбційному спектрометрі шляхом отримання К-спектрів поглинання цирконію в металічному цирконії, в інтерметалічній сполуці  $ZrV_2$  і в гідриді  $ZrV_2H_4$ , а також в еталонній сполуці  $ZrO_2$  [21]. Вказані К-спектри поглинання цирконію отримані з використанням фокусувальної схеми Кошуа, методу „змінного поля поглинання” [19] та кристал-аналізатору кварцу з площиною відбиття 1010. Радіус кривизни кристал-аналізатору складав 890 мм. Всі спектри отримані в другому порядку відбиття.

Про перенос заряду від атомів цирконію до атомів водню в гідриді  $ZrV_2H_4$  судили по зсуву К-краю цирконію у вказаному гідриді відносно К-краю цирконію в  $ZrV_2$  (рис.8).

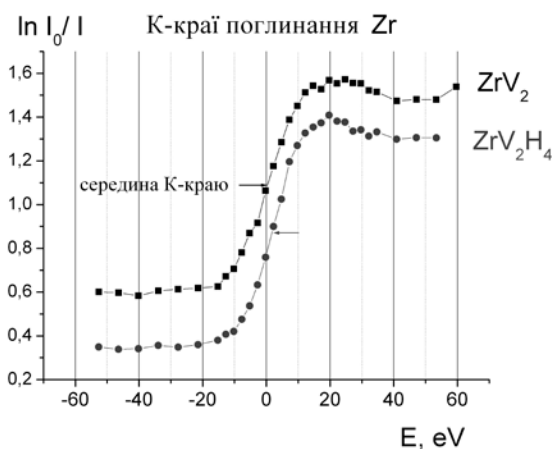


Рис. 8. Рентгенівський К-край поглинання Zr в інтерметаліді  $ZrV_2$  та його гідриді  $ZrV_2H_4$

## Зберігання водню

Цей зсув К-краю Zr в бік більших енергій виявився помітним (1,9 eV) і засвідчив про перенос заряду від атомів цирконію до атомів водню (а не навпаки, як це отримали автори [20]). Величину перенесеного заряду (і відповідно ефективний заряд на атомах цирконію) в гідридах оцінювали з врахуванням величини зсуву К-краю цирконію в еталонній сполуці  $ZrO_2$  відносно К-краю цирконію в металічному Zr.

Термічну десорбцію водню з гідриду  $ZrV_2H_4$  досліджували волюмометрично-ізобаричним методом на установці типу Сівертса. Нагрівання зразку гідриду здійснювали в середовищі водню при нормальному його тиску зі швидкістю 5 град./хв. Як свідчить ізобара десорбції водню, що представлена на рис.9, гідрид  $ZrV_2H_4$  при нагріванні починає інтенсивно виділяти водень при температурі близько  $240^{\circ}C$ .

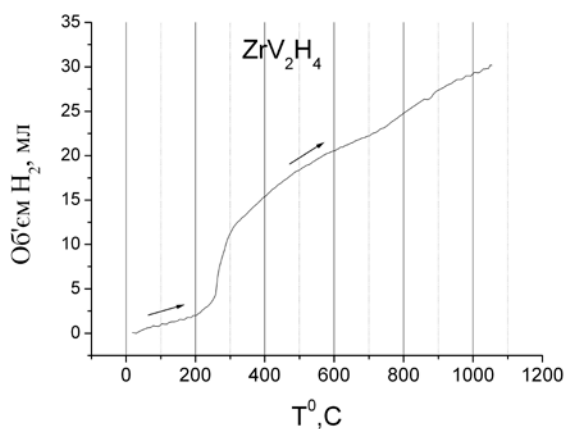


Рис. 9. Крива термодесорбції водню з гідриду  $ZrV_2H_4$  ( $P=0,1$  МПа)

Ця температура початку десорбції водню і розкладання гідриду свідчить про те, що при нормальних умовах він є досить стійкою сполукою (слід відмітити, що при температурі  $1050^{\circ}C$  (див.рис.9) ще спостерігається виділення водню з помітною швидкістю із гідриду). Дані проведеного термодесорбційного дослідження гідриду  $ZrV_2H_4$  разом з даними його рентгеноспектрального дослідження свідчать про існування зв'язку між термічною стабільністю вказаного гідриду і величиною іонної складової його Me-H зв'язків, якщо про термічну стабільність цього гідриду судити за температурою початку його інтенсивного розкладу, а іонну складову Me-H зв'язків оцінювати за величиною зсуву К-краю поглинання Zr в гідриді  $ZrV_2H_4$  відносно того ж краю поглинання Zr в  $ZrV_2$ .

Таким чином, з проведених рентгеноспектральних та термодесорбційних досліджень  $ZrV_2H_4$  можна зробити висновок про існування зв'язку (кореляції) між термічною стабільністю гідриду інтерметаліду складу  $AB_2$  та наявністю іонної складової його метал-водневих зв'язків.

## **Зберігання водню**

### **Дослідження воденсорбційних властивостей, термічної стабільності та характеру хімічних зв'язків Me-H гідридів Ho, Lu методами термодесорбційної та рентгенівської абсорбційної спектроскопії**

Дослідження зв'язку електронної структури, зокрема характеру хімічних зв'язків Me-H з термічною стабільністю гідридів рідкісноземельних металів (РЗМ) проведено на прикладі гідридів гольмію і лютецію  $\text{HoH}_2$ ,  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$  [ 22 ]. Це дослідження виконано з застосуванням методів рентгенівської абсорбційної та термодесорбційної спектроскопії.

Експериментальне рентгеноспектральне дослідження електронної структури гідриду  $\text{LuH}_2$  (а також  $\text{ScH}_2$  і  $\text{YH}_2$ ) раніше було проведено Вевером з співробітниками [23,24] з використанням XPS методу та синхротронного випромінювання. В 1982 році Шлапбах з співробітниками, а в 1984 році Фуджиморі і Шлапбах [25] досліджують рентгенівські емісійні спектри гідридів  $\text{LaH}_2$ ,  $\text{LaH}_3$ ,  $\text{CeH}_2$ ,  $\text{CeH}_3$ ,  $\text{YH}_2$ ,  $\text{YH}_3$ . Рентгенівські емісійні спектри Pr,  $\text{PrH}_2$ ,  $\text{PrH}_3$  вивчені в [26], а рентгенівські абсорбційні спектри гідридів La, Ce, Lu в [27]. Пізніше (1999) рентгенівські емісійні та абсорбційні спектри ітрію в металі та гідридах  $\text{YH}_2$ ,  $\text{YH}_3$  були досліджені в [28] з використанням синхротронного випромінювання. Слід відмітити, що в наведених роботах автори не ставили задачі встановлення зв'язку електронної будови з термічною стабільністю досліджуваних металогідридів ( як це зроблено в даній роботі), тобто вищевказані рентгеноспектральні дослідження присвячені тільки вивченню електронної структури і спроб зв'язати які-небудь характеристики електронної структури (наприклад, заряд іона водню в гідриді або ступень іонності Me-H зв'язків ) з термічною стабільністю і з температурою розкладу гідридів РЗМ не робилось. Для встановлення вказаного зв'язку (кореляції) необхідно отримати на одному вимірювальному приладі (рентгенівському спектрометрі) і зіставити в єдиній енергетичній шкалі мінімум три абсорбційних спектра: метала, його гідриду та якоїсь його еталонної сполуки з відомою валентністю. Крім того після отримання рентгенівського спектру від зразка гідриду необхідно дослідити спектр термодесорбції водню з цього ж самого зразку, щоб встановити термічну стабільність і температуру розкладу даного гідриду РЗМ. Така постановка задачі і експерименту, що дозволяє дослідити вклад іонної складової в метал-водневій зв'язки гідриду, в відомих роботах, присвячених вивченню електронної структури гідридів Ho, Lu, відсутня.

Гідриди  $\text{HoH}_2$ ,  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$  отримували на установці типу Сівертса прямим гідруванням із газової фази при тиску водню 0,2 МПа металічних порошоків Ho і Lu. Умови одержання гідридів гольмію  $\text{HoH}_2$  і  $\text{HoH}_3$  наступні. Зразки гольмію дегазували при кімнатній температурі при тиску 100 Па 4 години, нагрівали до температури 500 °С,

## Зберігання водню

підтримуючи вказаний тиск. Потім відокремлювали вакуумну систему, запускали водень і витримували 6-8 годин, контролюючи поглинання водню манометром. Одержаний за таких умов гідрид гольмію відповідав формулі  $\text{HoH}_2$ . Для одержання тригідриду гольмію  $\text{HoH}_3$  знижували температуру до 230–250 °С і витримували зразки 4 години. Умови одержання гідриду  $\text{LuH}_3$  такі ж самі, як і гідриду  $\text{HoH}_3$ . Рентгендифрактометричний аналіз отриманих гідридів, який проводили на комп'ютеризованому дифрактометрі ДРОН-3М в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором на дифрагованому промені, засвідчив одержання практично однофазних зразків гідридів  $\text{HoH}_3$  і  $\text{LuH}_3$  з гексагональною щільноупакованою решіткою (S.G.:  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  (165) ), а також зразку гідриду  $\text{HoH}_2$  з кубічною структурою типу  $\text{CaF}_2$  (S.G.:  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (225) ).

Термічний розклад гідридів  $\text{HoH}_2$ ,  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$  з метою встановлення порога їх термічної стабільності та температури розкладу проводили на комп'ютеризованій установці, що дозволяла вимірювати об'єм десорбованого водню із зразка гідриду, який нагрівався зі швидкістю 5 град./хв. в середовищі водню при його постійному нормальному тиску в реакторі. Реєструючи на вказаній установці ізобароволюмометричні криві, отримували, таким чином, термодесорбційні спектри гідридів Ho і Lu (метод термодесорбційної спектроскопії (ТДС)).

На рис.10а,б приведено криві термодесорбції водню з гідридів  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$ . Маса наважки складала 1,0 г. З рисунка видно, що у випадку  $\text{HoH}_3$  інтенсивне виділення водню спостерігається при температурі 375 °С, а у випадку  $\text{LuH}_3$  - 400 °С.

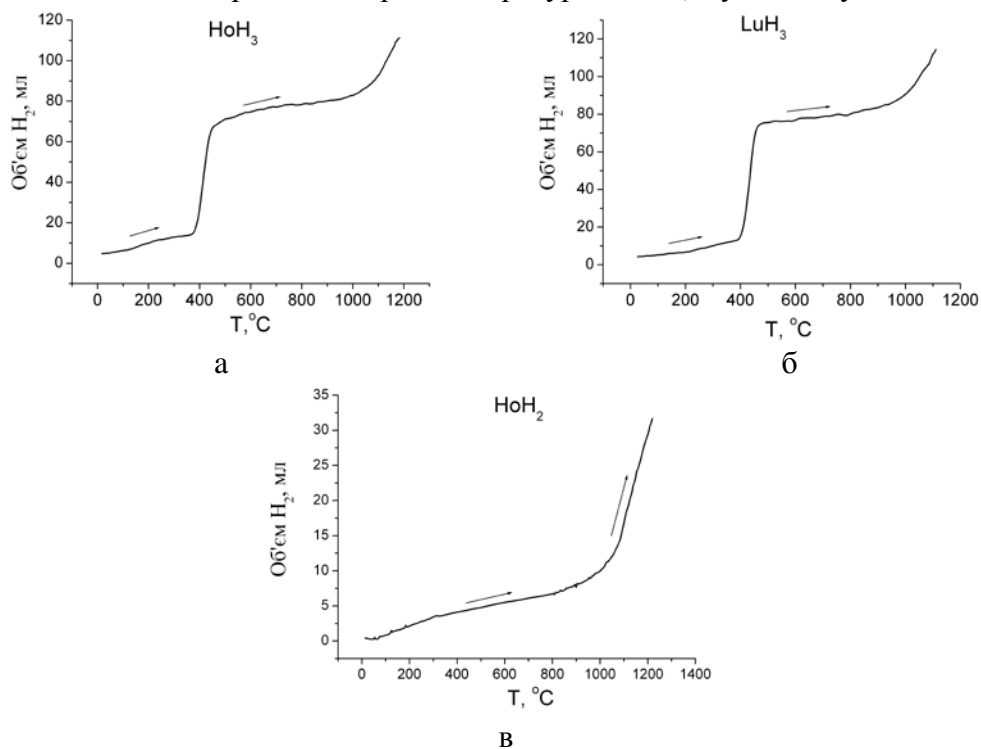


Рис. 10. Криві термодесорбції водню з гідридів: (а)  $\text{HoH}_3$ , (б)  $\text{LuH}_3$ , (с)  $\text{HoH}_2$  при тиску водню в реакторі 0,1 МПа

## Зберігання водню

Ці температури можна вважати за температури, з яких починається розклад гідридів  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$ . Отримані спектри термодесорбції водню з гідридів  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$ , які наведено на рис. 10, показали, що вказані гідриди при нормальних умовах є досить стійкими сполуками, які при нагріванні демонструють близьку термостабільність і температуру розкладу ( близько  $400^\circ\text{C}$ ). Ще більше стійким при нагріванні виявився гідрид  $\text{HoH}_2$  (Рис.10с). Інтенсивне виділення водню з цього гідриду починається лише при температурі вище  $1000^\circ\text{C}$ . Досліди по термодесорбції водню з  $\text{HoH}_2$  показали, що йому притаманна однакова з  $\text{YH}_2$  (що був досліджений раніше [7 ]) висока термічна стабільність і температура розкладу вище  $1000^\circ\text{C}$ . Другий крутий під'йом кривої десорбції водню вище температури  $1000^\circ\text{C}$  (див. рис. 10a,b) вказує на початок розкладу саме гідридних фаз  $\text{HoH}_2$ ,  $\text{LuH}_2$ , в той час як перший під'йом кривої десорбції при температурі близько  $400^\circ\text{C}$  відповідає початку розкладу гідридних фаз  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$ .

Як показали проведені досліди, гідриди рідкісноземельних металів Ho, Lu продемонстрували в перших циклах дуже гарну кінетику десорбції-сорбції водню, не зважаючи на низький тиск водню в реакторі (  $0,1\text{ МПа}$ ) і велику вірогідність для цих РЗМ утворення поверхневих оксидних плівок, які стримують як сорбцію, так і десорбцію водню через поверхню часток гідридів. Після нагрівання зразків гідридів  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$  і наступного їх охолодження, як видно з рисунка 11, спостерігається активна сорбція водню при більш низькій температурі, ніж десорбція.

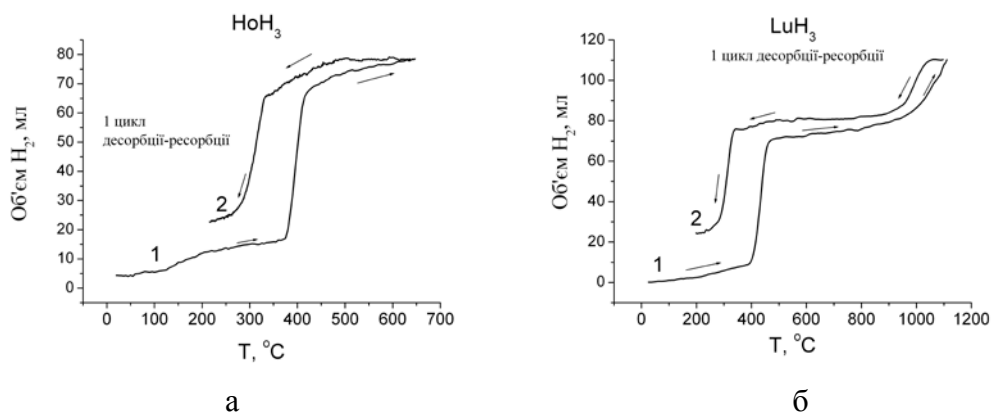


Рис. 11. Криві десорбції (1) і ресорбції (2) водню в першому циклі з гідридів:  
(а)  $\text{HoH}_3$ , (б)  $\text{LuH}_3$

У випадку  $\text{HoH}_3$  (рис.11a) сорбція водню починалась при температурі  $500^\circ\text{C}$ , а інтенсивне поглинання водню - при  $332^\circ\text{C}$ . У випадку  $\text{LuH}_3$  (рис.11b) інтенсивна сорбція водню спостерігалась при  $338^\circ\text{C}$ . Аналізуючи хід кривих десорбції-ресорбції водню, приведених на рис. 3, можна помітити, що десорбований при нагріванні  $\text{HoH}_3$  і  $\text{LuH}_3$  водень при наступному охолодженні зразків цих гідридів не повністю був



## Зберігання водню

поглинутий ними, а тільки на 80 – 85%. Причиною такої неповної сорбції водню міг бути досить низький тиск водню в реакторі 0,1 МПа.

Дослідження переносу заряду при утворенні гідридів Ho і Lu було виконано в даній роботі з застосування методу рентгенівської абсорбційної спектроскопії, зокрема шляхом отримання рентгенівських  $L_{III}$ -спектрів поглинання Ho та Lu в металічному гольмії та лютеції, а також в їх гідридах та оксидах (еталонних сполуках), які приведено на рис. 12.

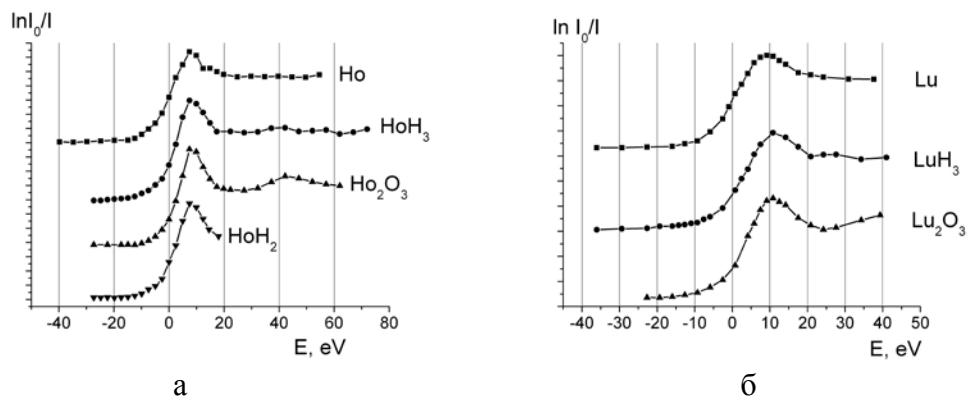


Рис. 12.  $L_{III}$  – краї поглинання Ho (a) і Lu (b) в металі та їх гідридах і оксидах

Вказані  $L_{III}$ -спектри поглинання Ho і Lu отримували на рентгенівському абсорбційному спектрометрі з використанням методу „змінного поля поглинання” [ 19 ] і кристал-аналізатору кварцу з площиною відбиття 0001 і радіусом вигину 563 мм.

Як видно з рис.12,  $L_{III}$ -краї поглинання Ho та Lu в їх гідридах зсунуті в бік більших енергій відносно положення цих спектрів в металічному гольмії та лютеції, що вказує на перенос в гідридах заряду від металу до водню. Величини зсувів країв поглинання наведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Зсув  $L_{III}$ -країв Ho та Lu в гідридах та оксидах відносно їх положення в металічному гольмію та лютецію

Сполука	Зсув $L_{III}$ -краю Ho, eV	Зсув $L_{III}$ -краю Lu, eV
Ho	0	
HoH <sub>2</sub>	2,1 ± 0,2	
HoH <sub>3</sub>	1,6 ± 0,2	
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9 ± 0,2	
Lu		0
LuH <sub>3</sub>		2,2 ± 0,2
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,8 ± 0,2

## Зберігання водню

Важливо відзначити, що величина зсуву  $L_{III}$ -краю поглинання Ho в гідриді  $HoH_2$ , який за вищеприведеними даними термодесорбційної спектроскопії термічно більш стійкий і має більш високу температуру розкладу ніж  $HoH_3$ , є більшою за величину зсуву цього ж краю в  $HoH_3$ . Тобто, виходячи з отриманих спектроскопічних даних, можна вважати, що в гідриді  $HoH_2$  перенос заряду від металу до водню більший, ніж в  $HoH_3$ , і відповідно більша іонна складова зв'язків Ho – H.

З проведеного аналізу даних рентгеноспектрального дослідження спектрів поглинання рідкісноземельних металів (РЗМ) Ho, Lu в їх гідридах та даних дослідження цих гідридів методом термодесорбційної спектроскопії можна зробити такий підсумок. Між положенням краю поглинання рідкісноземельного металу в гідриді та його термічною стабільністю існує залежність. Зсув краю поглинання рідкісноземельного металу в гідриді і пов'язаний з цим зсувом перенос заряду від металу до водню тим більший, чим більша термічна стабільність гідриду та температура його розкладу.

Таким чином, в даному випадку гідридів рідкісноземельних металів Ho і Lu, як і у випадку досліджених гідридів металів III і VI групи таблиці Менделєєва та гідридів інтерметалідів складу  $AB$ ,  $AB_2$  і  $AB_5$ , можна казати про існування кореляції між величиною перенесеного заряду від металу до водню (або ступенем іонності метал-водневих зв'язків) в гідридах РЗМ та їх термічною стабільністю і температурою розкладу, а саму кореляцію можна, мабуть, вважати такою, що носить універсальний характер. Ілюстрацією сказаного і взагалі існування зв'язку електронної будови з термічною стабільністю металогідридів може служити експериментально визначена і приведена на рис. 13 залежність від'ємного заряду на іонні водню від температури розкладу досліджених металогідридів.

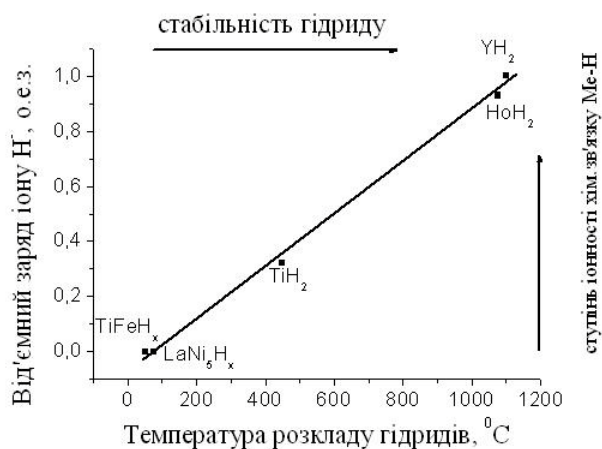


Рис. 13. Залежність від'ємного заряду іону водню в металогідридах від температури їх розкладу

## *Зберігання водню*

\* \* \*

На основі узагальнення отриманих авторами рентгеноспектральних даних щодо характеру Me-H зв'язків (в першу чергу їх іонної складової) в гідридах металів III, IV груп таблиці Менделєєва, рідкісноземельних металів Ho, Lu, а також гідридів інтерметалідів складу AB, AB<sub>2</sub>, AB<sub>5</sub> встановлено кореляцію між термічною стабільністю (тиском на плато ізотерм) вказаних гідридів і величиною перенесеного заряду від атомів металу до атомів водню, тобто ступенем іонності їх метал-водневих зв'язків.

На прикладі гідриду ітрію продемонстровано, що саме зменшення іонної складової хімічного зв'язку Me-H відповідає за зниження стабільності гідриду при високо енергетичному помелі, коли утворюється значна кількість дефектів кристалічної решітки.

Показано, що при диспергуванні і структурному розупорядкуванні ступінь іонності хімічного зв'язку, а звідси і стабільність металогідридів, знижуються. Даний результат використаний при розробці методу механохімічного синтезу ряду гідридних сплавів на основі магнію і титану із зниженими температурами розкладу з метою їх використання в системах збереження водню

Проведені дослідження термічного розкладу металогідридів дозволили зробити висновок, що у випадку змішаного характеру Me-H зв'язків в гідриді слід очікувати тим вищу термічну стабільність і температуру його розкладу, чим вища ступінь іонності Me-H зв'язків в гідриді. Отже, з'являється можливість, підбираючи легуючі елементи, що впливають на характер метал-водневих зв'язків в гідридах, змінювати їх термічну стабільність.

Можна зробити також узагальнюючий висновок, що вивчення за допомогою методу рентгенівської абсорбційної спектроскопії перенесення заряду при утворенні металогідридів, ролі заряду іону водню в формування їх воденьсорбційних, термодинамічних і електронних властивостей дозволяє не тільки краще зрозуміти хімічну природу цих сполук, але і встановити зв'язок різних властивостей гідридів, наприклад, електронних і термодинамічних, вивчити механізми впливу одних властивостей на інші. Так, цілеспрямовано змінюючи електронні властивості, характер хімічних зв'язків гідридів шляхом легування і диспергування, можна змінювати їх воденьсорбційні, кінетичні і термодинамічні характеристики та вирішувати, таким чином, низку практичних і технічних завдань.

## **Зберігання водню**

### **Перелік посилань**

1. Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program. Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan. Planned program activities for 2003-2010.– U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy (<http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>)
2. Schlapbach L., Seiler A., Siegmann H.C., Self restoring of the active surface in  $\text{LaNi}_5$ . *Int. J. Hydrogen Energy* 1979;. 4: 21-28.
3. Добровольский В.Д., Ендржеевская С.Н., Копылова Л.И. Рентгеновские К-спектры поглощения Ti и Fe в соединении TiFe и его  $\gamma$ - гидриде. *Металлофизика и новейшие технологии* 1998;20: 76-79.
4. Копылова Е.И., Добровольский В.Д., Морозов И.А. О переносе заряда в гидридах металлов IУ группы таблицы Менделеева. *Металлофизика и новейшие технологии* 2000; 22: 11-14.
5. Dobrovolsky V. D., Solonin Yu.M, Kopylova E.I. The investigation of the influence of alloying elements on character of the metal-hydrogen bonds in hydride on a base of  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}$ . *Met.Phys.Adv.Tech.* 2000; 22; 11: 32-36.
6. Добровольский В.Д., Солонин Ю.М., Хомко Т.В. Исследование влияния легирующих элементов на характер металл-водородных связей и водородсорбционные свойства металлгидридов состава  $\text{AB}_5\text{H}_x$ . *Металлофизика и новейшие технологии* 2006; 28;2:245-250.
7. Dobrovolsky V.D. The Correlation between ionicity of metal-hydrogen bonds in hydrides and their thermal firmness. In: T.N. Veziroglu et al. editors. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Materials*. Springer, 2007. p. 421-428.
8. Nambu T., Ezaki H., Takagi M. et.al. Correlation between elektronik structure and phase stability of metal hydrides. *J. Alloys and Compounds* 2002; 330-332: 318-322.
9. Guo J., Huang Li. A study on the correlation between electronic structures of  $\text{RENi}_5$  and their hydrides and hydrogen absorption properties. *J. Physics and Chemistry of Solids* 2001; 62: 2055-2058.
10. Guo J., Wei W., Ma S. et al. An investigation of correlation between electronic structure of  $\text{LaNi}_4\text{M}$  (M= Ni, Cu, Mn, Al) and hydrogen absorption properties. *Materials Science and Engineering* 2003; B98: 21-24.
11. Добровольский В.Д., Ендржеевская С.Н., Синельниченко А.К. и др. Термическая активация порошковых гидридообразующих сплавов на основе интерметаллида TiFe. *Порошковая металлургия* 1997; 9-10: 94 – 102.

12. Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Skorokhod V.V. et.al. XPS and transmission electron microscopy of the multicomponent hydride-forming alloys for electrochemical applications *J. Alloys and Compounds* 1997; 253-254 : 488-491.
13. Ershova O., Dobrovolsky V., Solonin Yu. at.el. About manner and mechanisms of reduction of thermal firmness of Mg, Ti, Y- based mechanical alloys. *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. The NATO Science for Peace and Security Programme. Springer. 2008 p. 429-436.*
14. Ершова О.Г., Добровольський В.Д., Хижун О.Ю. Шляхи та способи отримання гідриду  $MgH_2$  з комплексом характеристик, що забезпечують його практичне використання: Тези доповідей науково- звітньої сесії ЦКП «Фундаментальні проблеми водневої енергетики». 26-27 листопада 2009 р. ІПМ НАНУ, Київ.
15. Немнонов С.А., Колобова К.М. *Физ.мет. металловед.* 1966; 22 : 680-692.
16. Fujimori A., Schlapbach L. Electronic structure of yttrium hydride studied by x-ray photoemission spectroscopy. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1984; 17 : 341-351.
17. Porutsky S.G., Zhurakovsky E.A. *J. Less-Com.Met.* – 1986. Vol. 120. –P. 273-276.
18. Ивановский А.Л., Губанов В.А., Швейкин Г.П. Электронная структура гидридов металлов. РИСО УНЦ АН СССР. Свердловск. 1987.
19. Dobrovolsky V.D. In: Nemoshkalenko V.V., editors. *Electronic structure of transition metals and their alloys. IPM AN UkSSR. Kiev: 1968. p.296-299.*
20. Porutsky S.G., Zhurakovsky E.A. Soft X-Ray emission studies of metal-hydrogen bonding states in zirconium-based Laves phase hydrides – II: p-states and conclusion. *J. Less-Common Metals*, 1990; 166 :283-292.
21. Добровольський В.Д., Ершова О.Г., Солонин Ю.М. и др. Исследование взаимосвязи термической стабильности с характером химсвязей Me-H гидридов интерметаллидов состава  $AB_2$ . In: XI International Conference “ICHMS’2009. Yalta, Ukraine
22. Dobrovolsky V., Ershova O., Solonin Yu. at.el. A Study of the Hydrogen Sorption Properties, Thermal Stability and the Character of the Chemical Bonds of Ho and Lu Me-H Hydrides through the use of Thermodesorption and X-Ray Absorption Spectroscopy. *J.Alloys & Comp.* 2010; 490 : 68-73.
23. Weaver J.H., Peterson D.T., Benbow R.L. Electronic structure of metal hydrides. III. Photoelectron spectroscopy studies of  $ScH_2$ ,  $YH_2$ ,  $LuH_2$  , *Phys.Rev. B* 1979; 20;12 : 5301-5312.
24. Weaver J.H., Peterson D.T., Butera R.A. et.al. Electronic interaction in metal- hydrogen solid solution:  $ScH_x$ ,  $YH_x$  and  $V_{0,75}Nb_{0,25}H_x$ , *Phys.Rev. B* 1985; 32; 6 : 3562-3567.

## ***Зберігання водню***

25. Fujimori A., Schlapbach L., Electronic structure of yttrium hydride studied by x- ray photoemission spectroscopy. J. Phys. C: Solid State Phys. 1984; 17: 341- 351.
26. Fujimori A., Osterwalder J. X-ray photoemission study of the electronic structure of praseodymium hydride. J. Phys.C: Solid State Phys. 1984; 17 : 2869-2878 .
27. Lengeler B., Zeller R. X-ray absorption near-edge structure of metal hydrides. J. Less-Common Met. 1984; 103 : 337-347.
28. Hjorvarsson B. Probing the local electronic structure in the H induced metal- insulator transition of Y. J.Phys.:Condens. Matter, 1999; 11; 14 : 119-125.

## **2.6. НАНОКОМПОЗИТИ МАГНІЙ-ВУГЛЕЦЬ ДЛЯ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ**

Ключовим питанням водневої енергетики є створення нових матеріалів, спроможних накопичувати значну кількість водню (>5%) при відносно невисоких температурах (<150 °C) і тисках, здатних витримувати тривалу експлуатацію (не менше 1000 циклів регенерації), нешкідливих для навколишнього середовища, дешевих з точки зору собівартості їх виготовлення та безпечних в експлуатації [1-4]. Магній та сполуки на його основі вже тривалий час привертають до себе увагу як потенційні матеріали для накопичування та зберігання водню. Головними чинниками тут є мала вага, висока воднева ємність (7,67 %) та низька в порівнянні з іншими матеріалами вартість. З точки зору термодинаміки магній в атмосфері водню повинен утворювати гідрид вже при кімнатній температурі, але реальне гідрування протікає лише після нагріву мінімум до 330-430 °C. Більше того, компактний магній не може бути повністю прогідрований через утворення на поверхні шару гідриду, який має дуже низьку водневу проникність і перешкоджає протіканню реакції [5]. Подальша циклічна адсорбція-десорбція водню в магнії протікає легше, проте залишається дуже повільною для практичного використання і вимагає застосування каталізаторів або кардинальної модифікації його мікроструктури. Тому зусилля дослідників спрямовані як на покращення кінетики сорбції, так й забезпечення проведення процесу сорбції-десорбції в більш “м’яких” умовах.

Один із можливих шляхів розв’язання цієї проблеми полягає у застосуванні механоактиваційної обробки (МАО) магнію як в чистому вигляді, так із одночасним використанням різних легуючих добавок. Така обробка дозволяє одержати нанорозмірні багатокомпонентні матеріали, які не можуть бути отримані традиційними металургійними методами. Даний підхід також дозволяє за рахунок зміни мікроструктури і зменшення розмірів частинок істотно поліпшити кінетику поглинання водню і понизити температуру початку його виділення (див., наприклад, [6, 7]). Навіть

## ***Зберігання водню***

при малій тривалості обробки (до 15 хвилин) можливе часткове руйнування поверхневої плівки оксиду, унаслідок чого скорочується інкубаційний період при подальшому гідруванні [6]. Збільшення тривалості MAO до декількох годин істотно підвищує її ефективність. Визначальним чинником, на думку авторів [6], тут є зменшення розміру кристалітів в кожній частинці-агломераті. Зменшення розміру кристалітів від 1 мкм до 30-50 нм веде до багатократного збільшення швидкості поглинання водню і при 300 °С протягом 2 годин досягається 80% перетворення магнію на гідрид [7]. Автори [7] вважають, що нанокристалічна структура магнію за рахунок високої концентрації дефектів і розвиненої міжзеренної поверхні полегшує підведення водню і утворення гідриду як на зовнішній поверхні металу, так і в об'ємі частинок.

Серйозним фактором, що істотно ускладнює застосування механоактиваційної обробки з метою покращення кінетики сорбції водню магнієм, є його пластичність та схильність до агломерації [8]. Використання різних легуючих добавок (перехідних і рідкісноземельних елементів, оксидів перехідних металів, солей та ін.) в процесі MAO дозволяє запобігти агломерації частинок магнію і одночасно використати переваги як від легування, так і за рахунок зменшення розміру кристалітів. Серед широкого кола речовин, що використовуються під час механоактиваційної обробки магнію, увагу дослідників останнім часом привертають різні алотропні форми вуглецю - графіт, активоване вугілля, сажа, нанотрубки, нановолокна, фулерени та ін. [9-25]. Використання вуглецевих матеріалів призводить до зменшення розмірів кристалітів магнію до нанометрового рівня, збільшення питомої площі поверхні отримуваних порошків, прискорення процесу сорбції/десорбції і зниження температури початку виділення водню. MAO супроводжується руйнуванням кристалічної структури графіту [9, 10, 22, 23], що у свою чергу веде до утворення великої кількості обірваних зв'язків в графіті, які можуть виступати активними центрами хемосорбції водню [7].

Особливо слід підкреслити, що в більшості досліджень у якості вихідного матеріалу для синтезу магній-вуглецевих композитів використовувався гідрид магнію  $MgH_2$ , а не металевий магній, а вивчення сорбційних властивостей одержаних порошків проводилося після MAO. Останнім часом з'явилися роботи, в яких MAO здійснювалася безпосередньо в атмосфері водню при підвищеному тиску газу (так звана реактивна механоактиваційна обробка – РMAO) [26-32].

Розмелювання магнію у водневій атмосфері надає цілий ряд додаткових переваг [8]:

- по-перше, тепловий ефект від удару кульок викликає значне локальне розігрівання матеріалу і дозволяє проводити гідрування при кімнатній температурі без додаткового нагріву;



## **Зберігання водню**

- по-друге, формування нових центрів зародкоутворення відбувається безпосередньо в процесі насичення;
- по-третє, гідрид в умовах постійної механічної дії не утворює суцільного шару на поверхні частинок, чим усуваються дифузійні обмеження;
- по-четверте, гідрид магнію – крихка речовина, що підвищує ефективність подрібнення до мікро- і навіть нанорівня.

І нарешті, важливим чинником, який визначає властивості гідриду магнію, отриманого методом РМАО, є утворення в системі при тривалій обробці метастабільної модифікації гідриду  $\text{-MgH}_2$ . В результаті цього температура початку термічного розкладання гідриду знижується на десятки градусів, і підвищується швидкість реакції порівняно з гідридом, що утворився в результаті насичення магнію, підданого попередній МАО.

Але треба зазначити, що робіт, присвячених дослідженню кінетики формування гідриду магнію під час реактивної механоактиваційної обробки металевих магнію з додаванням вуглецевих матеріалів різного типу вкрай мало [30]. Слід також відзначити, що в самій постановці робіт немає достатнього фізичного обґрунтування причин позитивного впливу вуглецю на сорбційні властивості магнію. В більшості випадків дослідження зводяться до встановлення експериментальних фактів впливу різних алотропних форм вуглецю на термічну стабільність гідриду магнію і кінетику виділення водню. До того ж в літературі наводяться суперечливі, а інколи і діаметрально протилежні дані про характер впливу вуглецевих матеріалів, їх вихідних параметрів (алотропного стану і структури) на сорбційні властивості магнію [9-25]. Це ж стосується механізму формування і будови магній-вуглецевих композитів, що утворюються в процесі механоактиваційної обробки. У даній роботі було поставлено за мету систематично дослідити вплив різних алотропних форм вуглецю на структурний стан і водневосорбційні властивості Mg-C нанокомпозитів, отриманих механохімічним синтезом в планетарному млині.

### **Матеріали і методика експерименту**

Як вихідні матеріали для приготування сумішей були використані порошки магнію (98,5%), електролітичного нікелю ПНЕ-1 (99,5%), спектрально-чистий графіт, багатшарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ), ультрадисперсні алмази детонаційного синтезу (УДА) і аморфний вуглець (АВ), отриманий методом електророзрядної обробки органічних рідин [33]. Вибір вуглецевих матеріалів обумовлений наступними

## Зберігання водню

міркуваннями. Всі алотропні модифікації вуглецю відповідно до класифікації, запропонованої Хайманом [34], можна розрізнити за ступенем  $sp$ -гібридизації валентних електронів. Так, для графіту характерний  $sp^2$ -тип гібридизації, для ультрадисперсних алмазів –  $sp^3$ -тип. Вуглецеві нанотрубки і аморфний вуглець характеризуються внеском всіх трьох типів гібридизації –  $sp+sp^2+sp^3$ . Як наслідок, кожна алотропна форма вуглецю має характерну лише для неї кристалічну структуру і механічні властивості, які у свою чергу визначають особливості її поведінки в процесі механоактиваційної обробки. Параметри вихідних вуглецевих матеріалів наведені в Таблиці 1.

Таблиця 1. Характеристики вихідних вуглецевих матеріалів

Тип вуглецевого матеріалу	Позначення	Питома площа поверхні, м <sup>2</sup> /г
Графіт	Г1	5
Вуглецеві нанотрубки	ВНТ	172
Ультрадисперсні алмази	УДА	247
Графіт	Г2	176
Аморфний вуглець	АВ	146 – 160

Склад всіх зразків був однаковий: магній – 80% і вуглецевий матеріал – 20% (тут і далі склад зразків наводиться у вагових %). Були також проведені експерименти на трикомпонентній суміші порошків Mg/Ni/C наступного складу: магній – 80%, нікель – 10% та графіт – 10%. Процентне співвідношення компонентів було вибрано, виходячи з вимог, що висуваються до матеріалів-накопичувачів водню [1-4], згідно з якими кількість сорбованого водню має бути не менше 5%. У досліджених композитах у випадку повної конверсії магнію на гідрид кількість водню складатиме 5%.

У роботі було використано дві методики одержання зразків. У першому випадку зразки перед насиченням воднем отримували методом механоактиваційної обробки порошків в кульовому планетарному млині Fritsch Pulverisette-6 протягом 20 годин в атмосфері аргону. Детально умови механоактиваційної обробки викладені в роботі [35]. Отримані порошки після MAO насичували воднем в установці ІВГМ-2М [36]. Насичення здійснювали в умовах неперервного нагрівання від кімнатної до деякої наперед заданої температури (180-225 °C) із швидкістю 2,5 К/хв. Тривалість ізотермічного насичення після встановлення заданої температури у всіх експериментах складала одну годину. За експериментальними кривими  $p = f(\tau)$  і  $t = f(\tau)$  визначали температуру початку поглинання водню. Кількість поглиненого водню розраховували за зміною тиску газу в реакторі з врахуванням температурного фактору і зміни

## Зберігання водню

зовнішнього тиску. Результати розрахунків контролювали прецизійним зважуванням продуктів гідрування.

У другому випадку зразки отримували за допомогою реактивної механоактиваційної обробки вихідних порошків магнію і вуглецю у водні при підвищеному тиску газу в контейнері спеціальної конструкції. Контроль тиску здійснювали за допомогою електронного датчика. Умови РМАО детально описані в роботі [37]. Обробку проводили до тих пір, поки тиск водню в розмелювальному контейнері не переставав змінюватися, що свідчило про завершення процесу синтезу гідриду магнію. Кількість поглинутого водню визначали за зміною тиску водню у розмелювальному контейнері.

Питома поверхню порошків визначали методом низькотемпературної адсорбції азоту (БЕТ-метод) на автоматичному аналізаторі Quantachrome Autosorb-1C. Безпосередньо перед вимірами всі зразки прогрівали у вакуумі при температурі 150-180 °C протягом 20 годин з метою видалення адсорбованих газів з поверхні порошків. Рентгеноструктурні дослідження були виконані при кімнатній температурі на дифрактометрі ДРОН-3М в монохроматизованому ( $\beta$ -фільтр)  $\text{CoK}\alpha$  випромінюванні в дискретному (з кроком 0,05 град.) режимі сканування кутів  $2\theta$ . Експозиція в кожній точці складала не менше 5 с. Величину областей когерентного розсіювання (ОКР) оцінювали за формулою Шеррера. Електронномікроскопічні дослідження проводили на просвічувальному електронному мікроскопі Hitachi H-800 при збільшенні від 30 до 100 тисяч разів.

Вимір спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) здійснювали на спектрометрі ДФС-24 при кімнатній температурі. Спектри збуджували випромінюванням неперервного аргонного лазера ( $\text{Ar}^+$ ) з довжиною хвилі 514,5 нм (вихідна потужність складала не менше 100 мВт). Оже-спектри знято на спектрометрі JAMP-10S виробництва компанії JEOL. Вакуум в камері аналізатора складав  $10^{-7}$  Па. Аналізували поверхню порошку в початковому стані, потім після протравлення поверхні пучком іонів аргону протягом різного часу (1 хвилина протравлення відповідає видаленню шару товщиною  $\sim 1,5$  нм). Локальність зонда в оже-спектроскопії складала 1 мкм. Глибина виходу оже-електронів – від 0,5 до 2 нм. Співвідношення елементів на поверхні розраховували за інтенсивністю спектрів з врахуванням фактора атомної чутливості для різних елементів. Похибка аналізу за цим методом складає 10-15%, а чутливість при визначенні вмісту різних елементів варіюється від 0,01 до 1 ат.%.

Унаслідок високої активності порошків після механоактиваційної обробки з метою запобігання їх окисленню всі операції здійснювали в атмосфері аргону (99,998%) в герметичному боксі 09БП-1С.

Структура та водневосорбційні властивості Mg-C композитів

Фазовий склад, структура та кінетика поглинання водню  
нанокompозитами, отриманими MAO

Електронномікроскопічні дослідження отриманих методом MAO в атмосфері аргону порошків показали, що вони являють собою агломерати з розвиненою поверхнею. Насичення воднем не вплинуло суттєво на морфологію та середній розмір агломератів. Питома площа поверхні порошків після MAO і подальшого насичення воднем складає 36 м<sup>2</sup>/г для зразка Mg/Г1 та 136 м<sup>2</sup>/г для зразка Mg/AB, відповідно. Рентгенодифракційний аналіз показав, що у порошках Mg/Г1 і Mg/AB після MAO не спостерігається утворення інших фаз, зокрема карбідів магнію. При додаванні до магнію нікелю і зменшенні кількості вуглецю відбувається утворення невеликої кількості інтерметаліду Mg<sub>2</sub>Ni. Після насичення воднем порошок Mg/Г1 складається з гідриду MgH<sub>2</sub> і магнію. Вміст гідриду складає ~3,9% після насичення при температурі 200 °C і ~10,9% – при 225 °C. У зразках Mg/Ni/Г1 окрім гідриду MgH<sub>2</sub> також утворюється невелика кількість гідриду Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0,3</sub> на основі інтерметаліду Mg<sub>2</sub>Ni. Зразок Mg/AB після розмелювання і подальшого насичення на відміну від порошків Mg/Г1 і Mg/Ni/Г1 був прогидрований повністю: на дифрактограмі цього зразка присутні виключно лінії гідриду MgH<sub>2</sub>. Величина ОКР у магнії після MAO складає для зразків Mg/AB і Mg/Г1 ~20 нм і 30 нм, відповідно, і практично не змінюється після насичення воднем при температурі 200 °C. У зразку Mg/Ni/Г1 розмір ОКР збільшується з ~20 нм до ~30 нм.

Дослідження процесу сорбції водню порошками проводили в процесі неперервного нагрівання від кімнатної температури (рис. 1).

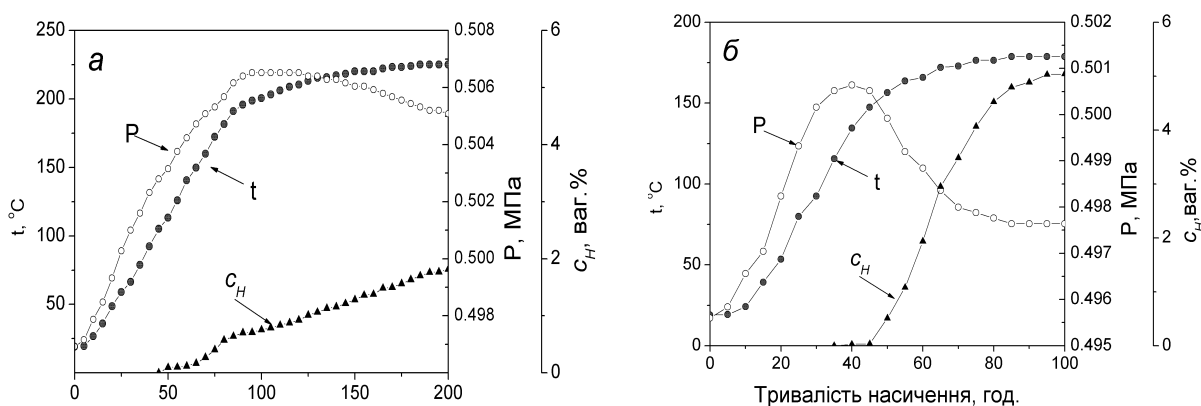


Рис. 1. Кінетика сорбції водню порошками після MAO в планетарному млині: а – Mg/Г1; б – Mg/AB

## Зберігання водню

Для зразка Mg/Г1 була досягнута максимальна концентрація водню  $\sim 1,0$  % при температурі  $200$  °С і  $\sim 1,8$  % при температурі  $225$  °С. Порошок Mg/AB при температурі  $180$  °С поглинув  $\sim 5$  % водню (відповідає  $\sim 6\%$  водню у магнії), що значно перевершує його вміст у всіх інших зразках. Температура початку сорбції складає для даного матеріалу  $\sim 130$  °С. Зразок Mg/Ni/Г1 не продемонстрував високої водневої ємності. Кількість водню в цьому матеріалі після насичення склала  $\sim 0,5\%$ .

Таким чином, додавання аморфного вуглецю до металевого магнію під час MAO призвело до суттєвого прискорення процесу поглинання водню і підвищення водневої ємності у порівнянні з порошками Mg/Г1 та Mg/Ni/Г1, причому існує можливість керування цими параметрами шляхом використання різних алотропних форм вуглецю. Було встановлено, що використання вуглецевих матеріалів різного типу дозволяє спрямовано впливати на дисперсність отриманих порошків магнію, про що свідчить збільшення їх питомої площі поверхні. Тому з метою вивчення впливу основних алотропних форм вуглецю (див. Табл.1) на водневосорбційні властивості та структуру порошків магнію були проведені в однакових умовах експерименти з PMAO в атмосфері водню при підвищеному тиску за методикою, описаною у п.2.5.1.

### Кінетика поглинання водню в процесі PMAO

Результати дослідження кінетики поглинання водню магнієм в процесі PMAO з вуглецевими матеріалами різного типу приведені на рис. 2.

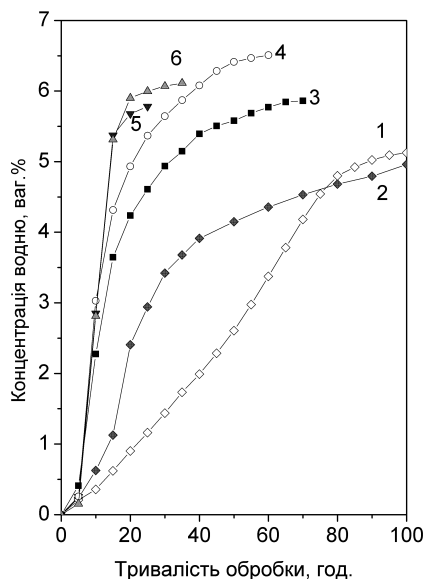


Рис. 2. Кінетика сорбції водню в процесі PMAO: 1 – Mg; 2 – Mg/Г1; 3 – Mg/ВНТ; 4 – Mg/УДА; 5 – Mg/Г2; 6 – Mg/AB

## Зберігання водню

Чистий магній (рис. 2, графік 1) після 100 годин обробки поглинув  $\sim 5,12\%$  водню. Протягом такого ж часу зразок, що містив 20% графіту Г1 (рис. 2, графік 2), поглинув майже таку ж кількість водню –  $\sim 4,96\%$ . На відміну від порошку магнію в цьому випадку має місце швидше збільшення вмісту водню в зразку. Більшу частину водню зразок Mg/Г1 поглинув протягом перших 30-35 годин – удвічі швидше за чистий магній. Таким чином, додавання графіту вплинуло на характер поглинання водню магнієм, прискоривши його на початку РМАО, але не призвело до збільшення концентрації водню в магнії. Додавання до магнію під час РМАО ВНТ, УДА, АВ і графіту (Г2) (Рис. 2, графіки 3-6) веде до ще більшого (у 2-4 рази) прискорення сорбції водню порівняно з чистим магнієм і порошком Mg/Г1 та до збільшення кількості накопиченого водню від 5 до 6-6,5% (у перерахунку на чистий магній). Так, при застосуванні під час РМАО ВНТ і УДА тривалість насичення склала 50 та 60 годин, відповідно. Порошки, у яких було використано АВ і графіт Г2, продемонстрували найвищу швидкість насичення. Процес гідрування цих зразків продовжувався  $\sim 20$  годин. Отже додавання всіх типів вуглецевих матеріалів привело до прискорення поглинання водню магнієм при РМАО. Концентрація водню у всіх зразках складає від 4,96% до  $\sim 6,5\%$  (Таблиця 2).

Таблиця 2. Вплив вуглецевих матеріалів різного типу і тривалості РМАО на властивості синтезованих композитів

№	Зразок	Тривалість обробки, год.	Питома площа поверхні порошку після РМАО, м <sup>2</sup> /г	Середній розмір частинок (БЕТ), нм	Концентрація водню в магнії, % ваг.
1	Mg	100	3,9	1100	5,01
2	Mg/Г1	100	7,6	430	4,96
3	Mg/ВНТ	70	7,3	450	6,5
4	Mg/УДА	60	21,9	150	5,86
5	Mg/Г2	35	22,3	150	5,93
6	Mg/АВ	25	15,0	220	5,78

Методами низькотемпературної адсорбції азоту була визначена питома площа поверхні порошоків після РМАО. Було встановлено, що має місце кореляція між вихідною питомою площею поверхні графіту, питомою площею поверхні отриманого в результаті РМАО композитного матеріалу на основі магнію і тривалістю насичення (див. таблиці 1, 2): чим більше питома площа поверхні вихідного порошку графіту, тим більше питома поверхня композиту, що отримується в результаті РМАО, і тим швидше відбувається гідрування.

Рентгенографічні дослідження фазового складу порошоків, синтезованих в

## Зберігання водню

результаті РМАО, показали наявність в їхньому складі гідриду магнію і магнію, (рис. 3).

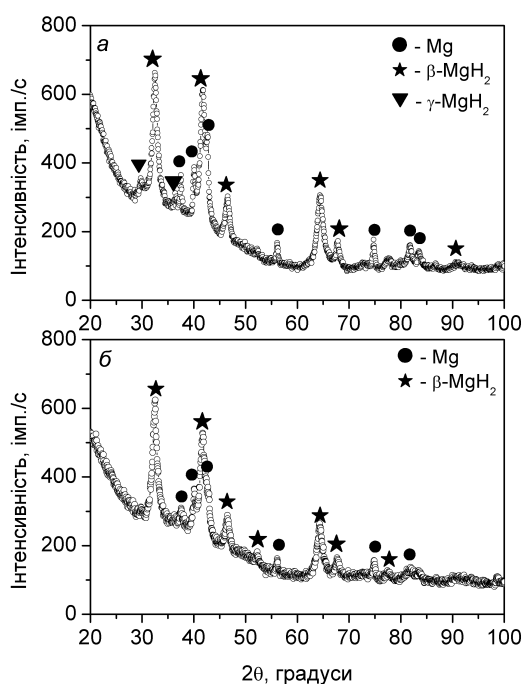


Рис. 3. Дифрактограми порошків Mg (а) та Mg/AB (б) після РМАО

На дифрактограмах відсутні лінії вихідних вуглецевих матеріалів. Так само не спостерігається утворення карбідів магнію та твердих розчинів, про що свідчить сталість параметра кристалічної ґратки магнію і його гідриду після РМАО з вуглецевими матеріалами (Таблиця 3).

**Таблиця 3. Структурні параметри порошків, одержаних реактивною механоактиваційною обробкою магнію з вуглецевими матеріалами різного типу**

№	Зразок	Фаза	
		Mg	MgH <sub>2</sub>
1	Mg	$a = 3,214 \text{ \AA}$ $c = 5,214 \text{ \AA}$	$a = 4,524 \text{ \AA}$ $c = 3,021 \text{ \AA}$
2	Mg/Г1	$a = 3,213 \text{ \AA}$ $c = 5,218 \text{ \AA}$	$a = 4,523 \text{ \AA}$ $c = 3,021 \text{ \AA}$
3	Mg/ВНГ	$a = 3,214 \text{ \AA}$ $c = 5,216 \text{ \AA}$	$a = 4,523 \text{ \AA}$ $c = 3,021 \text{ \AA}$
4	Mg/УДА	$a = 3,212 \text{ \AA}$ $c = 5,217 \text{ \AA}$	$a = 4,517 \text{ \AA}$ $c = 3,018 \text{ \AA}$
5	Mg/Г2	–	$a = 4,514 \text{ \AA}$ $c = 3,024 \text{ \AA}$
6	Mg/AB	–	$a = 4,504 \text{ \AA}$ $c = 3,012 \text{ \AA}$

## Зберігання водню

Розміри кристалітів гідриду магнію, оцінені за шириною ліній на дифрактограмах, складають ~10-22 нм. Відсутність дифракційних ліній від вихідних вуглецевих матеріалів свідчить про інтенсивне руйнування їх кристалічної структури в процесі механоактиваційної обробки, що узгоджується з результатами інших досліджень [14, 15]. Детальний аналіз морфології одержаних порошків, внутрішньої будови частинок та характеру розподілу вуглецевих матеріалів було здійснено з використанням методів трансмісійної електронної мікроскопії. Видно, що частинки порошків, отриманих в результаті РМАО чистого магнію, є агломерати з розмірами ~900-1000 нм, що складаються з окремих кристалітів, розмір яких не перевищує величини 30-50 нм (рис. 4а).

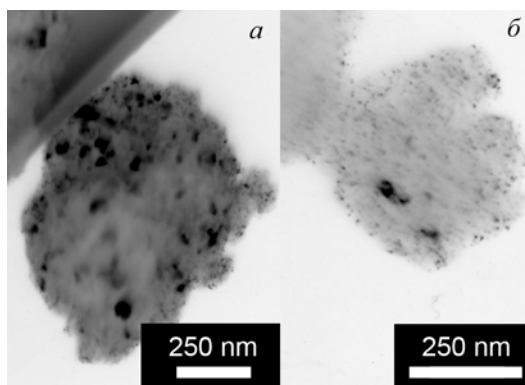


Рис. 4. Електронномікроскопічні зображення порошків (у темному полі) після РМАО: *a* – Mg; *б* – Mg/AB

На електронограмах спостерігаються виключно дифракційні максимуми від магнію і його оксиду MgO, що утворився під час препарування зразків. При додаванні вуглецевих матеріалів різного типу в процесі РМАО має місце зменшення розмірів як агломератів (до 200-500 нм), так і кристалітів магнію порівняно з магнієм, який розмелювали без добавок. Так, при використанні графіту Г1 розмір кристалітів знаходиться в межах від 20-30 нм до 50 нм. У порошках, отриманих РМАО магнію з графітом Г2 і АВ (рис. 4б), розмір кристалітів не перевищує 20 нм. Для порошку, в якому під час РМАО використовувалися УДА, середній розмір кристалітів складає ~20-30 нм. Розмір кристалітів в зразку Mg/ВНТ після РМАО знаходиться в інтервалі від 20-40 нм. З проведеного аналізу видно, що всі вуглецеві матеріали сприяють більш ефективному диспергуванню магнію при РМАО. Найменший розмір кристалітів магнію має місце при використанні аморфного вуглецю і графіту з великою питомою площею поверхні Г2. Як і в разі рентгеноструктурних досліджень, на електронограмах не фіксуються лінії вихідних вуглецевих матеріалів і карбідів магнію, що свідчить, по-перше, про інтенсивне подрібнення вуглецевих матеріалів, а, по-друге, про відсутність



## **Зберігання водню**

взаємодії між магнієм і вуглецем в процесі механоактиваційної обробки. На всіх електроннограмах відсутні дифракційні лінії від гідриду магнію, що є результатом його швидкого розпаду під впливом електронного пучка з утворенням магнію або магнію і оксиду магнію. Для реєстрації на електроннограмах ліній, що належать гідридам, експерименти необхідно проводити при криогенних температурах [38, 39].

Узагальнюючи викладене вище, можна констатувати наступні факти: по-перше, має місце зростання дисперсності порошоків при додаванні вуглецевих матеріалів різного типу до магнію при проведенні механоактиваційної обробки, що прискорює процес поглинання водню магнієм; по-друге, з результатів рентгеноструктурного аналізу та електронної мікроскопії витікає, що вуглецеві матеріали не утворюють сполук з магнієм. Згідно з рівноважною діаграмою стану Mg-C [37] розчинність вуглецю у магнії нехтовно мала не тільки за нормальних умов, але й при високому тиску (до 10 ГПа). Це дозволяє припустити, що в результаті одночасної механоактиваційної обробки магнію з вуглецевими матеріалами різного типу відбувається утворення композиційного матеріалу.

### **Стан вуглецевих матеріалів після РМАО**

З метою вивчення стану вуглецевих матеріалів до та після механоактиваційної обробки було застосовано спектроскопію комбінаційного розсіювання світла, яка останнім часом широко використовується для дослідження вуглецевих наноматеріалів різного типу [41-43]. Оскільки різні алотропні форми вуглецю відрізняються між собою способом утворення зв'язків між *s*- та *p*-електронами ( $sp^2$ - та  $sp^3$ -гібридизація), то вони відрізняються характерним видом КР-спектрів. Так, спектр графіту характеризується наявністю *G*-смуги в області 1575-1584  $\text{cm}^{-1}$ . При зростанні кількості дефектів у спектрі з'являється *D*-смуга при  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ . Для аморфного вуглецю у спектрах спостерігається *G*-смуга при 1580-1600  $\text{cm}^{-1}$  та *D*<sub>1</sub>- і *D*<sub>2</sub>-смуги, відповідно, при 1350 та 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Спектр природного алмазу характеризується однією вузькою смугою  $t_{2g}$  в районі 1332  $\text{cm}^{-1}$ , але у КР-спектрах УДА також спостерігаються *D*- та *G*-смуги, поява яких зумовлена утворенням на поверхні алмазного ядра шару “onion-like” вуглецю, у якому присутні фрагменти графітової фази [44]. Співвідношення між інтенсивностями *D*- та *G*-смуг у КР-спектрах вуглецевих матеріалів може бути використано для дослідження їхнього структурного стану і свідчить про ступінь їх розупорядкування. Збільшення відношення  $I_D/I_G$  означає збільшення кількості дефектів у вуглецевих матеріалах та зменшення розміру блоків *L* [14, 15]:

## Зберігання водню

$$L(нм) = \frac{540}{E_1^4} \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}, \quad (1)$$

де  $I_D$ ,  $I_G$  – інтегральні інтенсивності, відповідно,  $D$ - і  $G$ -смуг в спектрі вуглецевого матеріалу;  $E_1$  – енергія лазерного випромінювання, еВ [41].

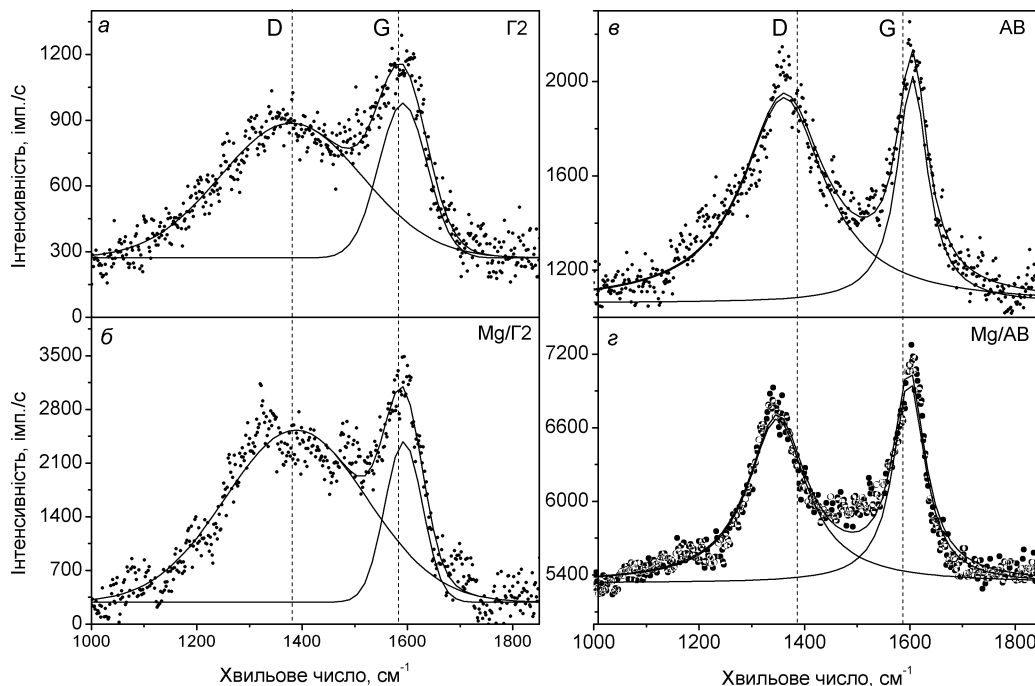


Рис. 5. Спектри КРС аморфного вуглецю (*a* – вихідний стан; *б* – після РМАО з магнієм) та графіту Г2 (*в* – вихідний стан; *г* – після РМАО з магнієм). Пунктиром показано положення  $D$ - та  $G$ -смуг графіту

На рис. 5 приведені експериментальні спектри КРС аморфного вуглецю і графіту у вихідному стані та після РМАО з магнієм. Відношення інтенсивностей  $I_D/I_G$  і величини блоків  $L$ , оцінені за цими даними з використанням формули (1), приведені в таблиці 4.

**Таблиця 4. Співвідношення інтенсивностей спектральних ліній  $I_D/I_G$  і величина блоків  $L$  для різних алотропних форм вуглецю у вихідному стані та після РМАО з магнієм**

№	Зразок	до РМАО		після РМАО	
		$I_D/I_G$	$L$ , нм	$I_D/I_G$	$L$ , нм
2	Mg/Г1	0,53	32	1,06	15
3	Mg/ВНТ	0,74	22	1,94	9
4	Mg/УДА	1,04	16	–	–
5	Mg/Г2	2,48	7	3,6	5
6	Mg/AB	1,25	13	1,8	9

## Зберігання водню

Для всіх вуглецевих матеріалів спостерігається перерозподіл інтенсивностей між  $D$ - і  $G$ -смугами: відношення  $I_D/I_G$  зростає. Так, для графіту Г1 відношення  $I_D/I_G$  збільшується з 0,53 у вихідному стані до 1,06 після обробки. Для графіту Г2 відношення  $I_D/I_G$ , відповідно, складає 2,48 у вихідному стані і 3,6 після РМАО. Розмір блоків  $L$  в графіті Г1 зменшився від 32 нм до 15 нм, а в графіті Г2 – з 7 нм до 5 нм. Відношення  $I_D/I_G$  для АВ до і після РМАО складає, відповідно, 1,25 і 1,8, а величина  $L$  – 13 нм і 9 нм. Це свідчить про відсутність істотних змін в структурі аморфного графіту після РМАО. Для ВНТ відношення  $I_D/I_G$  у вихідному стані складає 0,74, після РМО – 1,94. Розмір блоків, відповідно, зменшився з 22 нм до 9 нм. На окремий коментар заслуговують спектри КРС УДА. У вихідному стані в них спостерігається дві смуги –  $D$  і  $G$ , присутність яких обумовлена наявністю на поверхні частинок УДА шару графіту, що утворився під час детонаційного синтезу. Для початкових УДА відношення  $I_D/I_G$  дорівнює 1,04, а величина  $L$  – 16 нм. Після РМАО  $D$ - і  $G$ -смуги дуже розмиті, їх інтенсивність мала внаслідок сильної фонові люмінесценції, що робить неможливим визначення як  $I_D/I_G$ , так і  $L$ . Таким чином, узагальнюючи викладені вище результати, можна зробити висновок, що вуглецеві матеріали в процесі РМАО зазнають інтенсивного руйнування, що супроводжується зменшенням розмірів блоків.

Слід зазначити, що положення  $D$ - і  $G$ -смуг на спектрах всіх вуглецевих матеріалів після РМАО практично не змінилося. Для графіту Г1 у вихідному стані положення  $D$ - і  $G$ -смуг становить  $1374\text{ см}^{-1}$  і  $1590\text{ см}^{-1}$ , відповідно, а після РМАО з магнієм –  $1344\text{ см}^{-1}$  і  $1602\text{ см}^{-1}$ . Для графіту Г2 у вихідному стані  $D$ - і  $G$ -смуги розташовані при  $1374\text{ см}^{-1}$  і  $1591\text{ см}^{-1}$ , а після РМАО – при  $1389\text{ см}^{-1}$  і  $1591\text{ см}^{-1}$  (рис. 5а, б). Аналогічна картина спостерігається для інших вуглецевих матеріалів. Так, положення  $D$ - і  $G$ -смуг в аморфному вуглеці перед РМАО становить, відповідно,  $1345\text{ см}^{-1}$  і  $1604\text{ см}^{-1}$ , а після –  $1360\text{ см}^{-1}$  і  $1605\text{ см}^{-1}$  (рис. 5в, г). Для ВНТ у вихідному стані  $D$ - і  $G$ -смуги розташовані при  $1356\text{ см}^{-1}$  і  $1591\text{ см}^{-1}$ , а після РМАО – при  $1352\text{ см}^{-1}$  і  $1597\text{ см}^{-1}$ , відповідно. Оскільки частоти ліній на спектрах КРС визначаються відповідними силовими константами матеріалу, то при утворенні будь-яких зв'язаних станів ці константи змінюються, що веде до зсуву ліній на спектрах. Як було показано вище, РМАО слабо впливає на положення смуг в спектрах КРС вуглецевих матеріалів, з чого можна зробити висновок, що, по-перше, більша частина вуглецю після механоактиваційної обробки не утворює хімічних сполук і знаходиться у вільному стані, а, по-друге, має місце зменшення розміру частинок у вуглецевих матеріалах і створення в них великої кількості дефектів. Цей ефект тим більше виражений, чим менше вихідний розмір частинок вуглецевих матеріалів. Для зразків Mg/Г1 і Mg/ВНТ (таблиця 4) розмір частинок зменшується удвічі, а для високодисперсних вуглецевих

## ***Зберігання водню***

матеріалів (зразки Mg/G2 і Mg/AB, таблиця 4) розмір частинок зменшується незначно. Враховуючи той факт, що поглинання водню порошками Mg/G2 і Mg/AB відбувалося набагато швидше у порівнянні з іншими зразками, то можна припустити, що при використанні високодисперсного графіту і аморфного вуглецю підвищується ефективність розмелювання магнію, що супроводжується зменшенням розміру частинок і, як наслідок, дозволяє одночасно залучити в процес формування гідриду більшу кількість металу. Дефекти, що утворилися у вуглецевих матеріалах в процесі механоактиваційної обробки, можуть також відігравати роль активних центрів, що полегшують дисоціацію молекулярного водню. На підтвердження цієї гіпотези свідчать літературні дані [9, 10] про збільшення кількості сорбованого водню і монооксиду вуглецю CO порошками графіту після механоактиваційної обробки.

## ***Будова Mg-C нанокомпозитів***

В результаті застосування КРС-спектроскопії було встановлено, що вуглецеві матеріали зазнають інтенсивного руйнування під час механоактиваційної обробки, але при цьому практично не вступають в хімічну взаємодію з магнієм, тобто виступають у якості матеріала-диспергатора, який сприяє подрібненню пластичного магнію. Для одержання додаткової інформації про характер розподілу вуглецевих матеріалів в отриманих порошках було застосовано оже-спектроскопію. Дослідження проводили на порошках Mg/AB та Mg/G1, які попередньо були піддані механоактиваційній обробці та насиченню воднем.

Оже-спектри зразка Mg/AB реєстрували у початковому стані та після травлення іонним пучком протягом 1, 5 та 9 хвилин, що відповідає знятому шару у 1,5, 7,5 та 13,5 нм. У зразку не виявлено присутності інших елементів, окрім вуглецю, кисню та магнію. Співвідношення елементів визначали за інтенсивністю ліній з врахуванням фактора атомної чутливості [45]. Інтенсивність сигналу від вуглецю на оже-спектрі найбільша у вихідному стані і швидко зменшується по глибині шару. Так, після протравлення протягом однієї хвилини вміст вуглецю зменшується удвічі: з 34 ат.% до 15 ат.%. Вміст елементів та їх співвідношення між собою, визначені за спектрами, зареєстрованими з більших глибин, залишилися такими ж. Це свідчить про те, що вуглець знаходиться на поверхні частинок та міжзеренних границях і утворює шар, товщина якого не перевищує 1,5 нм.

Оже-спектри зразка Mg/G1 після розмелювання та гідрування реєстрували у тих же умовах. Травлення здійснювали послідовно протягом 20 секунд, 40 секунд, 60 секунд та 5 хвилин, що відповідає знятому шару у 0,5, 1,0, 1,5 і 7,5 нм. У порівнянні з попереднім зразком спостерігається більш високий вміст вуглецю на поверхні частинок

## ***Зберігання водню***

(46 ат.%) . Кількість вуглецю різко знижується (17 ат.%) вже через 20 секунд після травлення і продовжує зменшуватися під час наступного травлення (10 ат.%). Високий вміст кисню, зафіксований в обох зразках, є наслідком приготування порошків до оже-спектроскопічних досліджень, оскільки конструкцією спектрометра не передбачено спеціального герметичного боксу для перевантаження зразків з контейнеру, де вони зберігаються, до шлюзової камери.

З аналізу отриманих даних з електронної мікроскопії, оже-спектроскопії і спектроскопії комбінаційного розсіювання світла однозначно витікає, що тип вуглецевого матеріалу впливає на формування поверхневого шару частинок магнію при механоактивації, що надалі позначається на ефекті гідрогенізації. Отримані порошкові матеріали представляють собою агломерати, які складаються з окремих кристалітів магнію, що мають форму, близьку до сферичної, з характерним розміром до 30 нм, вкритих шаром вуглецевого матеріалу. Запропонована модель будови Mg-C нанокмполітів пояснює позитивний вплив вуглецевих матеріалів на процес подрібнення магнію під час MAO та кінетику сорбції водню. При цьому також стають зрозумілими причини переваги графіту та аморфного вуглецю перед його іншими алотропними модифікаціями. Через низькі механічні характеристики названі матеріали зазнають під час розмелювання інтенсивного руйнування, внаслідок чого формують на поверхні утворених в процесі MAO частинок магнію тонкий (~1-3 нм) шар, що захищає її від окислення, перешкоджає механічному сплавленню частинок магнію та збільшує активну поверхню, крізь яку відбувається проникнення водню вглиб окремих кристалітів магнію з утворенням гідриду.

### ***Аналіз одержаних результатів та перспективи подальших досліджень***

Відомо, що через утворення на поверхні частинок магнію шару гідриду процес насичення воднем відбувається вкрай повільно [5]. Якщо коефіцієнт дифузії  $D$  водню у магнії за оцінками різних авторів при температурі 200C складає  $7,4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $D = 1,54 \cdot 10^{-6} \exp(-24100/RT)$ ) [46] та  $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $D = 3,8 \cdot 10^{-6} \exp(-40000/RT)$ ) [47], то у гідриді магнію коефіцієнт дифузії  $D = 2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$  [48]. Тому, як було показано у роботі [5], частинки, діаметр яких перевищує 50 мкм, не можуть бути прогідровані повністю. У випадку зменшення розміру частинок виникає можливість покращення кінетики водневої сорбції за рахунок одночасного залучення в процес утворення гідриду більшої кількості магнію.

Наведені літературні дані узгоджуються з отриманими у даній роботі експериментальними результатами, що вуглецеві матеріали під час механоактиваційної обробки підвищують ефективність диспергування магнію. Причому ефективність

## ***Зберігання водню***

вуглецевого матеріалу визначається його механічними властивостями та дисперсністю (питомою площею поверхні) у вихідному стані: високодисперсний вуглецевий матеріал дозволяє ефективніше екранувати частинки магнію під час розмелювання.

Крім зняття дифузійних обмежень в процесі утворення гідриду за рахунок зменшення розміру кристалів магнію, існують і термодинамічні аспекти, пов'язані з наноструктуруванням матеріалу під час MAO. У роботі [49] відзначається, що зростання питомої площі поверхні, зумовлене зменшенням частинок, викликає зниження ентальпії утворення гідриду магнію та полегшення виділення водню в процесі десорбції. Авторами роботи було теоретично оцінено величину зменшення ентальпії утворення гідриду частинками різної форми. Найбільший ефект (20%) має місце для сферичних частинок радіусом 5 нм і менше за умови, коли відсутня реконструкція поверхні. Згідно з результатами [50, 51], мінімальний розмір кристалітів магнію, якого можна досягнути розмелюванням, складає 15 нм. За таких розмірів зменшення ентальпії утворення гідриду магнію за рахунок збільшення площі поверхні складатиме 2-3% згідно розрахунків [49], хоча за даними [51] спостерігається більш значне зменшення ентальпії десорбції водню порошками гідриду магнію, підданих реактивній механоактивації у водні. Величина ентальпії десорбції складає від -57 до -66 кДж/моль, що на 24% нижче від ентальпії десорбції водню з компактного гідриду магнію, яка дорівнює -74 кДж/моль. Причому має місце пряма залежність між температурою початку виділення водню та середнім розміром частинок гідриду магнію. Серед додаткових факторів, які можуть сприяти зменшенню ентальпії у роботі [49] згадуються границі зерен, присутність метастабільної модифікації гідриду магнію ( $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>) та утворення в матеріалі під час розмелювання «надлишкового» об'єму. Саме останній фактор відіграє вирішальну роль у зниженні ентальпії утворення гідриду.

На додачу до викладеного, можна навести дані робіт [52, 53], у яких було проведено моделювання впливу атомів вуглецю, інкорпорованих у приповерхневий шар магнію, на хемосорбцію атомів водню та на енергію міграції атома водню при наявності різної кількості атомів вуглецю у приповерхневому шарі магнію у площині (0001). Розрахунки показали, по-перше, що атом вуглецю може мігрувати у поверхневий шар магнію з утворенням кластеру, який складається з позитивно заряджених атомів магнію, розташованих навколо атома вуглецю. Утворення таких кластерів за даними [52] полегшує хемосорбцію водню. У роботі [53] досліджено міграцію атомів водню крізь поверхню та їх дифузію у приповерхневий шар за присутності у ньому різної кількості атомів вуглецю. Показано, що при наявності трьох атомів вуглецю у приповерхневому шарі магнію енергія активації проникнення атома водню крізь поверхню зменшується з 0,47 eV до 0,14 eV, а шести атомів вуглецю – до

## ***Зберігання водню***

0,08 eВ. Поява невеликої кількості атомів вуглецю у поверхневому шарі частинок магнію цілком можлива за рахунок локальної високоенергетичної дії розмелювальних кульок під час РМАО. Внаслідок розширення кристалічної ґратки магнію через утворення дефектів та занурення в неї атомів вуглецю і може виникати згаданий в роботі [49] «надлишковий» об'єм, який сприяє зниженню ентальпії утворення гідриду.

Узагальнюючи викладені вище результати досліджень, можна констатувати наступне:

-по-перше, відкритим залишається питання по каталітичну дію вуглецю на сорбцію водню, а наведені у роботах [52, 53] результати носять теоретичний характер;

-по-друге, необхідно детально дослідити десорбцію водню Mg-C нанокompозитами, одержаними під час реактивної механоактиваційної обробки;

-по-третє, потребують детального вивчення питання циклічної стабільності водневосорбційних властивостей одержаних Mg-C нанокompозитів;

-по-четверте, більш детальну увагу слід приділити подальшому вивченню структури нанокompозитів та особливостей хімічної взаємодії в них із застосуванням сучасних методів дослідження, зокрема електронної мікроскопії високої роздільної здатності та ядерної магніторезонансної спектроскопії.

\* \* \*

Запропоновано нові матеріали для зберігання водню на основі нанокompозитів магній-вуглець, отримані методом механоактиваційної обробки магнію з аморфним вуглецем, синтезованим за допомогою високоенергетичної електророзрядної обробки органічних рідин. Встановлено, що вони сорбують 5 ваг.% водню, починаючи з температури ~130 °С.

Систематично вивчено вплив основних алотропних форм вуглецю – графіту, вуглецевих нанотрубок, ультрадисперсних алмазів та аморфного вуглецю,- на структурний стан та водневосорбційні властивості механоактивованих порошків магнію. Показано, що додавання до магнію вуглецевих матеріалів всіх типів веде до істотного (у 2-4 рази) прискорення кінетики сорбції водню в процесі реактивної механоактиваційної обробки порівняно з чистим магнієм. Виявлено, що ефективність впливу вуглецевих матеріалів визначається їх дисперсністю у вихідному стані, структурою та механічними властивостями.

Встановлено кореляцію між вихідною питомою площею поверхні графіту, що додається до магнію при РМАО, та питомою площею поверхні одержаних нанокompозитів і тривалістю їх насичення: збільшення питомої площі поверхні вихідного порошку графіту призводить до збільшення питомої площі отриманого

## **Зберігання водню**

композиту і скорочення тривалості водневого насичення.

Методами спектроскопії КРС та оже-спектроскопії встановлено, що вуглецеві матеріали не вступають у взаємодію з магнієм, а утворюють на поверхні окремих кристалітів шар вуглецю товщиною до 1 нм.

Методами електронної мікроскопії досліджено морфологію частинок порошків, їхню будову і показано, що додавання вуглецевих матеріалів сприяє зменшенню розмірів кристалітів магнію за рахунок утворення “ізолюючого” прошарку між ними, який запобігає їх агломерації під час MAO, і, відповідно, одночасному залученню більшої їх кількості в процес формування гідриду, чим скорочується тривалість водневого насичення.

### **Перелік посилань**

1. A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program: Rationale, Structure and Technology Roadmaps. Office of Power Delivery; Office of Power Technologies; Energy Efficiency and Renewable Energy; U.S. Department of Energy; August 1999.
2. Hydrogen Fuel Cell & Infrastructure Technologies Program. Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan. Planned program activities for 2003-2010. U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, Draft (June 3, 2003). [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/national\\_h2\\_roadmap.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/national_h2_roadmap.pdf).
3. International Energy Agency. Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen 5-Year Plan: 2004 – 2009. [http://www.ieahia.org/pdfs/ieahia/IEAHIA\\_5\\_Year\\_Plan\\_2004-2009.pdf](http://www.ieahia.org/pdfs/ieahia/IEAHIA_5_Year_Plan_2004-2009.pdf).
4. WE-NET (World Energy NETwork). [http://www.ena.or.jp/WE-NET/contents\\_e.html](http://www.ena.or.jp/WE-NET/contents_e.html).
5. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J. Alloys Compd.* 1999; 288: 217-225.
6. Hanada N., Ichikawa T., Orimo S.-I. et al. Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH<sub>2</sub>. *J. Alloys Compd.* 2004; 366: 269-273.
7. Imamura H., Masanari K., Kusuhara M. et al. High hydrogen storage capacity of nanosized magnesium synthesized by high energy ball-milling. *J. Alloys Compd.* 2005; 386: 211-216.
8. Клямкин С.Н. Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумуляирования водорода. *Рос. хим. ж.*; 2006; L, № 6: 49-55.
9. Imamura H., Sakasai N., Kaji Y. Hydrogen absorption of Mg-Based composites prepared by mechanical milling: Factors affecting its characteristics. *J. Alloys Compd.* 1996; 232:



- 218-223.
10. Imamura H., Sakasai N., Fujinaga T. Characterization and hydriding properties of Mg-graphite composites prepared by mechanical grinding as new hydrogen storage materials. *J. Alloys Compd.* 1997; 253-254: 34-37.
  11. Imamura H., Tabata S., Shigetomi N. et al. Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium. *J. Alloys Compd.* 2002; 330-332: 579-583.
  12. Imamura H., Kitazawa I., Tanabe Y. et al. Hydrogen storage in carbon/Mg nanocomposites synthesized by ball milling. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007; 32: 2408-2411.
  13. Imamura H., Kusuhara M., Minami S. et al. Carbon nanocomposites synthesized by high-energy mechanical milling of graphite and magnesium for hydrogen storage. *Acta Mater.* 2003; 51: 6407-6414.
  14. Huang Z.G., Guo Z.P., Calka A. et al. Noticeable improvement in the desorption temperature from graphite in rehydrogenated MgH<sub>2</sub>/graphite composite. *Mater. Sci. Eng.* 2007; A447: 180-185.
  15. Huang Z.G., Guo Z.P., Calka A. et al. Effects of carbon black, graphite and carbon nanotube additives on hydrogen storage properties of magnesium. *J. Alloys Compd.* 2007; 427: 94-100.
  16. Wu C.Z., Wang P., Yao X. et al. Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride. *J. Alloys Compd.* 2006; 414: 259-264.
  17. Chen D., Chen L., Liu S. et al. Microstructure and hydrogen storage property of Mg/MWNTs composites. *J. Alloys Compd.* 2004; 372: 231-237.
  18. Montone A., Grbovič J., Bassetti A. et al. Microstructure, surface properties and hydrating behaviour of Mg-C composites prepared by ball milling with benzene. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2006; 31: 2088-2096.
  19. Shang C.X., Guo Z.X. Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of mechanically milled MgH<sub>2</sub>. *J. Power Source.* 2004; 129: 73-80.
  20. Dal Toè S., Lo Russo S., Maddalena A. et al. Hydrogen desorption from magnesium hydride-graphite nanocomposites produced by ball milling. *Mater. Sci. Eng.* 2004; B108: 24-27.
  21. Klyamkin S. N., Tarasov B.P., Straz E.L. et al. Ball milling synthesis and properties of hydrogen sorbents in magnesium hydride-graphite system. *Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology.* 2005; № 1: 27-29.

22. Лукашев Р.В., Клямкин С.Н., Тарасов Б.П. Получение и свойства водород-аккумулирующих композитов в системе  $MgH_2$ -C. Неорг. материалы. 2006; 42, № 7: 803-810.
23. Лукашев Р.В. Водород-аккумулирующие и водород-генерирующие материалы на основе  $MgH_2$ , содержащие углерод. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Москва: МГУ. 2008, 23 с.
24. Lillo-Ródenas M.A., Guo Z.X., Aguey-Zinsou K.F. et al. Effects of different carbon materials on  $MgH_2$  decomposition. Carbon. 2008; 46: 126-137.
25. Narayanan D.L., Lueking A.D. Mechanically milled coal and magnesium composites for hydrogen storage. Carbon. 2007; 45: 805-820.
26. Chen Y., Williams J.S. Formation of metal hydrides by mechanical alloying. J. Alloys Compd. 1995; 217: 181-184.
27. Bobet J.-L., Chevalier B., Darriet B. Effect of reactive mechanical grinding on chemical and hydrogen sorption properties of the  $Mg+10$  wt.% Co mixture. J. Alloys Compd. 2002; 330-332: 738-742.
28. Mulas G., Schiffini L., Tanada G. et al. Hydriding kinetics and process parameters in reactive milling. J. Alloys Compd. 2005; 404-406: 343-346.
29. Bobet J.-L., Castro F.J., Chevalier B. Effects of RMG conditions on the hydrogen sorption properties of  $Mg+Cr_2O_3$  mixtures. Scr. Mater. 2005; 52: 33-37.
30. Wu C., Wang P., Yao X. et al. Effects of SWNT and metallic catalyst on hydrogen absorption/desorption performance of  $MgH_2$ . J. Phys. Chem. 2005; 109B: 22217-22221.
31. Li F., Zhuo H., Lijun J. et al. Hydrogenation properties of Mg-based composites prepared by reactive mechanical alloying. Int. J. Hydrogen Energy. 2007; 32: 1855-1859.
32. Doppiu S., Schultz L., Gutfleisch O. In situ pressure and temperature monitoring during the conversion of Mg into  $MgH_2$  by high-pressure reactive ball milling. J. Alloys Compd. 2007; 427: 204-208.
33. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.Н. и др. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов. Металлофиз. и новейшие технол. 2008; 30: 833-847.
34. Heimann R.B., Evsyukov S.E., Koga Y. Carbon allotropic: a suggested classification scheme based on valence orbit hybridization. Carbon. 1997; 35: 1654-1658.
35. Rud A.D., Lakhnik A.M., Ivanchenko V.G. et al. Hydrogen storage of the Mg-C composites. Int. J. Hydrogen Energy. 2008; 33: 1310-1316.
36. Кобзенко Г.Ф., Школа А.А. Реакторное устройство для изучения реакций металл-газ. Завод. лабор. 1990; 56, № 7: 41-45.

37. Рудь А.Д., Лахник А.М., Белый Н.М. Водородоаккумулирующие материалы на основе Mg-C нанокомпозитов. 2. Влияние различных аллотропных модификаций углерода на поглощение водорода магнием в процессе реактивной механоактивационной обработки. *Металлфиз. и новейшие технол. У друці.*
38. Porcu M., Petford-Long A.K., Sykes J.M. TEM studies of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst in ball-milled MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage. *J. Alloys Compd.* 2008; 453: 341-346.
39. Danaie M., Mitlin D. TEM analysis and sorption properties of high-energy milled MgH<sub>2</sub> powders. *J. Alloys Compd.* 2008; 476: 590-598.
40. Kocherzhinski Yu. A., Kulik O.G. Equilibrium phase diagrams and manufacture of synthetic diamond. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1996; 35: 470-483.
41. Baldan M.R., Almeida E.C., Azevedo A.F. et al. Raman validity for crystallite size  $L_a$  determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index. *Appl. Surf. Sci.* 2007; 254: 600-603.
42. Ferrari A. C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon. *Phys. Rev. B.* 2002; 64: 1-13.
43. Zickler G.A., Smarsly B., Gierlinger N. et al. A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $L_a$  of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon.* 2006; 44: 3239-3246.
44. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я. и др. Структура алмазного нанокластера. *ФТТ.* 1999; 41: 740-743.
45. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Бриггса Д. и Сиха М.П. М.: Мир. 1987. 600 с.
46. Renner J., Grabke H.J. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bei der Hydrierung von Legierungen. *Z. Metallk.* 1978; 69: 639-642.
47. Nishimura C., Komaki M, Amano M. Hydrogen permeation through magnesium. *J. Alloys Compd.* 1999; 293-295: 329-333.
48. Yao X., Zhu Z.H., Cheng H.M. et al. Hydrogen diffusion and effect of grain size on hydrogenation kinetics in magnesium hydride. *J. Mater. Res.* 2008; 23: 336-340.
49. Berube V., Chen G., Dresselhaus M.S. Impact of nanostructuring on the enthalpy of formation of metal hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008; 33: 4122-4131.
50. Eckert J. Relationships governing the grain size of nanocrystalline metals and alloys. *Nanostructured materials.* 1995: 6: 413-416.
51. Varin R.A., Czujko T., Chiu Ch. et al. Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium dihydride (MgH<sub>2</sub>) synthesized by controlled reactive

- mechanical milling (CRMM). *J. Alloys Compd.* 2006; 424: 356-364.
52. Du A.J., Smith S.C., Yao X.D. et al. Catalytic effects of subsurface carbon in the chemisorption of hydrogen on a Mg(0001) surface: an ab-initio study. *J. Phys. Chem.* 2006; 110B: 1814-1819.
53. Du A.J., Smith S.C., Yao X.D. et al. Atomic hydrogen diffusion in novel magnesium nanostructures: the impact of incorporated subsurface carbon atoms. *Journal of Physics: Conference Series* 2006; 29: 167-172.

## **2.7. ПРОБЛЕМИ МІЦНОСТІ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ СИСТЕМ ТРАНСПОРТУВАННЯ ВОДНЮ**

Створення водневої енергетичної інфраструктури вимагає вирішення цілого ряду науково-технічних завдань у галузі матеріалознавства, механіки матеріалів, інженерії тощо [1-3]. У цьому відношенні трубопроводи, що використовуються для транспортування воденьвмісних середовищ, розглядаються як об'єкти підвищеної важливості [4-5]. З технічної точки зору вони є складними тривимірними конструкціями, які складаються з прямолінійних ділянок, патрубків, згинів, різнорідних зварних з'єднань тощо. На додаток їхні експлуатаційні умови є досить різноманітними: внутрішній тиск та циклічні навантаження (вібрації), що поєднуються з впливом внутрішнього та зовнішнього середовищ. Потенційний синергізм цих параметрів призводить до зростання ризику пошкоджень та неочікуваних поломок впродовж їх тривалої експлуатації, що може спричинити аварійні ситуації.

На сьогоднішній день є загальновідомим факт неоднозначності та різноманітності впливу водню на механічні властивості конструкційних металів і сплавів залежно від класу матеріалу, а також умов випробувань. Це підтверджено широкими літературними даними (див., наприклад, довідник [6]), однак не дивлячись на це, все ще не вироблено достатньо повних уявлень про весь спектр фізичних механізмів руйнування металів у присутності водню.

У сучасній літературі сформувався усталений твердження [7, 8], що прискорене руйнування металів у присутності водню є скоріше явище, яке визначається одночасно кількома взаємопов'язаними або незалежними фізичними механізмами, ніж одним – доміантним. Це обґрунтовано більше експериментально, оскільки відомі факти [9, 10] протікання різних за фізичною суттю процесів, спричинених наявністю водню в металі, для одного і того ж матеріалу, але за різних умов випробування.

Слід зауважити, що при розгляді впливу водню на механічну поведінку металів є принципово важливою класифікація об'ємів матеріалу, що розглядаються. Вона

## Зберігання водню

визначає методологічні підходи, що повинні бути застосовані для певних випадків. Так оцінка водневої деградації матеріалу в мікро об'ємах (елементи структури, поодинокі кристали) здійснюється за підходами фізики твердого тіла. Зміна властивостей матеріалу в мезооб'ємах (локальні об'єми матеріалу біля тріщин та концентраторів напружень) може бути ефективно описана за параметрами механіки руйнування матеріалів. Механічні властивості макрооб'ємів матеріалу в умовах дії водню визначаються стандартними механічними характеристиками та параметрами опору матеріалу втомному навантаженню.

Метою роботи є дослідження методами механіки руйнування та фізичної хімії процесів наводнювання та локального руйнування низьколегованих трубопровідних сталей та елементів труб для експертної оцінки можливості використання існуючих газотранспортних мереж для транспортування сумішей водню та природного газу, а також інших воденьвмісних середовищ. Розглянуто два основних випадки впливу водню на локальну міцність та ризик руйнування трубопроводів, а саме [11]: вплив газоподібного водню, що транспортується трубопроводом, та вплив електрохімічного водню, що утворюється в результаті катодних реакцій на зовнішній поверхні труби (рис. 1а).

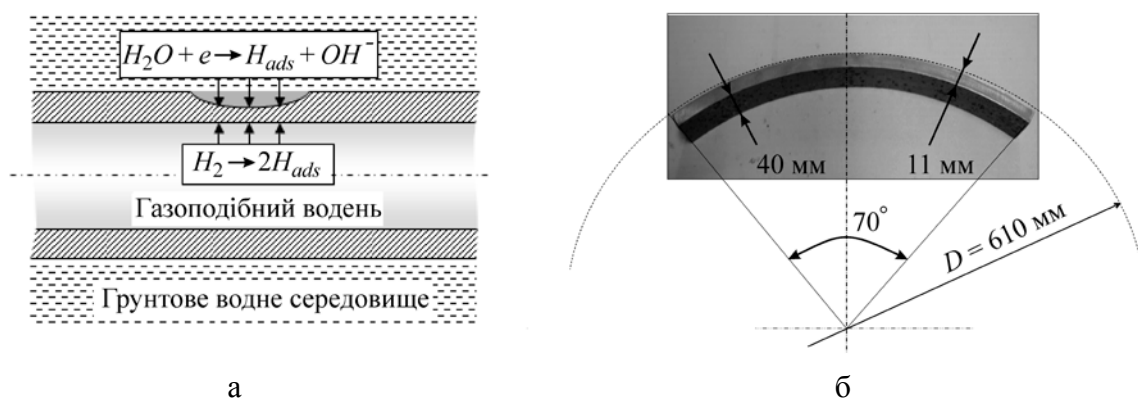


Рис. 1. Схема можливих шляхів впливу водню на локальну міцність трубопроводу (а) та приклад вирізки зразків для досліджень із реальних труб (б)

**Об'єкт досліджень.** Матеріалами для систем транспортування водню служать низьколеговані трубопровідні сталі з границею міцності 500...1000 МПа. Об'єктом досліджень були три сталі класу API: X52; X70 та X100, які є найбільш типовими. Хімічний склад сталей та їх механічні властивості наведено відповідно у табл. 1 та 2.

Таблиця 1. Хімічний склад трубопровідних сталей (%)

Сталь	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	Cu	Ti	Nb	Al
X52	0,206	1,257	0,293	0,014	0,017	0,006	0,009	0,011	0,001	<0,030	0,034
X70	0,125	1,680	0,270	0,051	0,04	0,021	0,005	0,045	0,003	0,033	0,038
X100	0,059	1,970	0,315	0,024	0,23	0,315	0,002	0,022	0,022	0,046	0,037

## Зберігання водню

Слід зазначити, що сталь X52 із домінантною перлітно-феритною структурою є найбільш застосовна в існуючих газопроводах. Сталь X70 (структура – полігональний ферит із мартенситно-аустенітними включеннями на границях зерен) та сталь X100 з феритно-бейнітною структурою є перспективними кандидатами для впровадження в нові газотранспортні мережі в найближчі роки. Зразки для випробувань вирізались безпосередньо з труб (рис. 1б), що дало змогу максимально врахувати стан матеріалу в реальному трубопроводі.

Об'єктом досліджень були типові трубопровідні сталі класу API: X52; X70 та X100. Зразки для випробувань були виготовлені з реальних трубопроводів (рис. 1а). Хімічний склад сталей та їх механічні властивості наведено відповідно у табл. 1 та 2.

Таблиця 2. Механічні властивості трубопровідних сталей

Сталь	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
X52	528	410	30,20	—
X70	712	590	18,30	—
X100	890	866	6,75	76

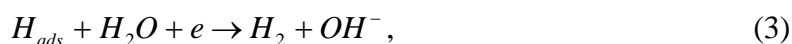
Дослідження були проведені у спеціальному водному розчині NS4 [12]. У цих умовах, тобто в обезкисненому, близькому до нейтрального рН, розчині, утворення водню на поверхні сталі реалізується через реакцію електрохімічного розкладу молекули води [13]:



Адсорбовані атоми водню послідовно рекомбінують у молекули водню  $H_2$  шляхом хімічної реакції:



або електрохімічної реакції:



чи можуть абсорбуватись сталлю:



Концентрація абсорбованих атомів водню за катодної поляризації залежить від механізмів рекомбінації атомів водню. Коли домінує хімічна реакція (2), прикладення катодної поляризації спричиняє зростання інтенсивності утворення водню і тим самим, зростання кількості водню, що проник у сталь. Концентрація абсорбованих атомів водню буде зростати зі збільшенням потенціалу катодної поляризації. У випадку, коли домінує електрохімічна реакція (3), катодна поляризація спричиняє утворення атомів водню через реакцію (1) і одночасно призводить до зростання кількості рекомбінованих атомів водню згідно реакції (3). Таким чином, катодна поляризація спричиняє

## Зберігання водню

генерування атомів водню, а також їх рекомбінацію.

Слід відзначити, що значна кількість недавніх публікацій [14-18] присвячена обговоренню результатів досліджень, які проведені із використанням катодного наводнювання сталей при дуже високих поляризаційних струмах. Таке наводнювання не відповідає процесу наводнювання досліджуваних трубопровідних сталей в реальних умовах експлуатації, де фактично існує ситуація вільно кородуючої системи [10].

Враховуючи цей факт, а також те, що досягти стабільних (усталених) умов наводнювання при потенціалі корозії є важко, нами була використана наступна процедура. Зразки наводнювалися при деякому постійному потенціалі поляризації  $E_p = const$ , який був дещо більш негативний, ніж потенціал вільної корозії для даної сталі, тобто:  $E_{cath} = -1000$  мВ (SCE) і  $E_{corr} = -800$  мВ (SCE). Для цього був використаний потенціостат VMP – Princeton Applied Research [19]. Під час наводнювання зразки були навантажені. Рівень навантаження відповідав номінальному напруженню розтяг  $\sigma_{exp}$ , яке виникає в стінці труби при її експлуатації з внутрішнім тиском  $p_{exp} = 70$  бар.

Процес наводнювання контролювався шляхом реєстрації в часі катодного поляризаційного струму  $I_{cath}(\tau)$ . Загальна кількість утвореного на поверхні водню оцінювалась за співвідношенням:

$$Q_H^{ev} = \int_0^{\tau_{exp}} I_{cath}(\tau) d\tau \text{ при } E_{cath} = const. \quad (5)$$

Концентрація водню в металі була визначена на основі впливу водню на реакцію окислення сталі в умовах анодної поляризації за методом запропонованим у роботі [20]. При цьому була використана стандартна триелектродна електрохімічна комірка.

Процес окислення наводненого металу був проведений в 0,2 М розчині  $NaOH$  (рН 12,4) при анодній поляризації  $E_{anodic} = +168$  мВ (SCE) впродовж визначеного проміжку часу  $\tau_{dis}$ . Загальна кількість абсорбованого металом водню визначалась як [21]:

$$Q_H^{abs} = \int_0^{\tau_{dis}} [I_H(\tau) - I_{ref}(\tau)] d\tau \text{ при } E_{anodic} = const. \quad (6)$$

**Таблиця 3. Дані про схильність до наводнювання трубопровідних сталей при відсутності механічних навантажень на метал**

$\tau$ , год.	$Q_H^{ev}$ , МА · с	$i_c$ , МА/см <sup>2</sup>	$\tau_{dis} = 1$ год.		$k = \frac{Q_H^{abs}}{Q_H^{ev}}$
			$Q_H^{abs}$ , МА · с	$C_H$ , 10 <sup>6</sup> моль/см <sup>3</sup>	
API X52					
1	297,59	0,1290	4,18	0,169	0,0140
3	636,23	0,0920	9,85	0,399	0,0155
15	989,55	0,0290	18,43	0,746	0,0186



## Зберігання водню

66	5148,30	0,0380	22,11	0,895	0,0043
148	5371,30	0,0157	15,51	0,628	0,0029
168	12443,30	0,0364	16,75	0,678	0,0013
API X70					
1	322,725	0,0574	0,536	0,022	0,0017
3	541,672	0,0784	5,652	0,229	0,0104
17	2126,960	0,0543	16,193	0,655	0,0076
64	3584,190	0,0243	14,499	0,397	0,0024
API X100					
1	157,991	0,0281	2,830	0,115	0,0179
3	458,481	0,0663	18,455	0,747	0,0403
18	2251,340	0,0651	12,139	0,491	0,0054
72	6890,180	0,0453	9,689	0,392	0,0014
141	11726,700	0,0344	14,196	0,575	0,0012

Тут  $I_H(\tau)$  – функція анодного поляризаційного струму наводненого зразка;  $I_{ref}(\tau)$  – концентрація водню в металі розраховувалась за формулою:

$$C_H = \frac{Q_H^{abs}}{zFv} \quad (7)$$

Тут  $z = 1$  – кількість електронів, які беруть участь у електрохімічній реакції – ефективний об'єм наводненого металу,  $\text{см}^3$ ;  $F = 9,65 \cdot 10^4$  Кл/моль – стала Фарадея. У цьому випадку концентрація водню  $C_H$  має розмірність [моль/см<sup>3</sup>].

Процес наводнювання трубопровідних сталей при заданих умовах катодної поляризації характеризували наступними параметрами [12, 22]: концентрація водню у металі  $C_H$ ; загальна кількість утвореного  $Q_{ev}$  та абсорбованого  $Q_{abs}$  водню; середнє значення густини катодного струму  $i_c$ ; а також коефіцієнт ефективності проникнення водню в метал  $k = Q_{abs}/Q_{ev}$ . Чисельні значення цих параметрів наведено в табл. 3 та 4 відповідно для ненавантаженого та напруженого металу.

**Таблиця 4. Дані про схильність до наводнювання трубопровідних сталей при механічних навантаженнях на метал ( $\sigma = \sigma_{exp}$ )**

$\tau$ , ГОД.	$Q_H^{ev}$ , МА · с	$i_c$ , МА/см <sup>2</sup>	$\tau_{dis} = 1$ год.		$k = \frac{Q_H^{abs}}{Q_H^{ev}}$
			$Q_H^{abs}$ , МА · с	$C_H$ , 10 <sup>6</sup> моль/см <sup>3</sup>	
API X52					
46	57360	0,226	362,4	2,224	0,0063
101	168798	0,240	1216,5	5,924	0,0072
118	147522	0,524	458,6	2,814	0,0031
API X70					
24,0	55189	0,276	346,1	1,408	0,0063
64,0	144032	0,246	576,4	2,133	0,0040
114,5	300806	0,315	490,7	1,997	0,0016
190,0	77715	0,315	1241,1	4,593	0,0160

## Зберігання водню

API X100					
29,0	54562	0,015	1158,2	1,246	0,0212
96,0	132289	0,036	1539,7	1,651	0,0116
136,5	290317	0,382	1991,7	2,136	0,0069
169,0	357512	0,669	1164,7	1,250	0,0033

Базуючись на експериментальних даних встановлено, що зростання концентрації водню у металі залежно від часу експозиції зразків в умовах наводнення (рис. 2) може бути описане наступною степеневою залежністю:

$$C_H = A \cdot 10^{-6} \cdot \tau^m, \quad [\text{моль} / \text{см}^3], \quad (8)$$

де  $A$  і  $m$  – константи системи „матеріал – середовище” (табл. 5).

Порівняльне оцінювання досліджених сталей показало наступне [12, 23]. Сталь X100 володіє найвищим опором до наводнювання, а сталь X70 є найбільш чутлива до наводнювання в заданих умовах випробування. Процес виділення водню на поверхні металу є дещо інтенсивнішим

**Таблиця 5. Значення констант у залежності (8)**

Марка сталі	Невантажений метал		Напружений метал	
	$A$	$m$	$A$	$m$
API X52	0,253	0,24	0,30	0,57
API X70	0,049	0,67	0,40	0,42
API X100	0,200	0,19	0,80	0,13

для сталей X100, ніж для сталей X52 та X70. Для всіх сталей ефективність проникнення водню в метал є достатньо низькою і залежить від часу витримки зразків у середовищі. Можна стверджувати, що після  $\geq 20$  год. помітна тенденція до монотонного зменшення параметра  $k = Q_{abs} / Q_{ev}$  до рівня  $k = 0,0012 \dots 0,0024$ .

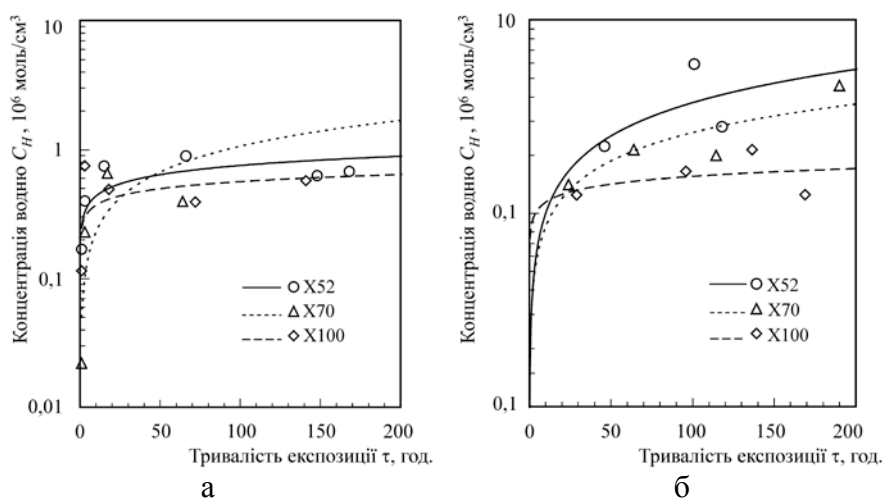


Рис. 2. Зміна концентрації водню у металі залежно від часу наводнення зразка при катодній поляризації трубопровідних сталей: (а) – невантажений метал; (б) – навантажений метал ( $\sigma = \sigma_{exp}$ )

## **Зберігання водню**

Прикладене напруження, що відповідає номінальному напруженню  $\sigma_{exp}$ , яке виникає в стінці труби при її експлуатації з внутрішнім тиском  $p_{exp} = 70$  бар, спричиняє інтенсифікацію наводнювання досліджених сталей в декілька разів. При цьому, за витримки  $\tau \geq 100$  год. різниця між концентрацією водню в ненавантаженому і напруженому металі може сягати більше, ніж 5 разів. Цей факт необхідно враховувати при оцінюванні наводнювання матеріалів в реальних умовах експлуатації трубопроводів.

### **Вплив водню на руйнування та локальну міцність трубопровідних сталей**

У літературі відомі дослідження [14-16] трубопровідних сталей в присутності водню, проте вони на загал стосуються визначення стандартних механічних характеристик, що відображають вплив водню на властивості макрооб'єму матеріалу. Однак, з точки зору забезпечення довготривалої міцності та оцінювання ризику руйнування систем транспортування водню, принципово важливим є визначення локальних характеристик міцності матеріалів біля модельних дефектів – концентраторів напружень у присутності водню [11, 24].

У цьому плані, як показали результати досліджень [11, 23], ефективною характеристикою матеріалу може служити величина енергії локального руйнування матеріалу біля надрізу за різної концентрації водню в об'ємі металу. На цій основі для заданої системи „матеріал – середовище” будують відповідні діаграми „енергія локального руйнування – концентрація водню” [11].

Дані для таких діаграм одержують експериментальним шляхом на підставі наступних випробувань. Зразки із дефектами – концентраторами напружень, після витримки в заданих умовах наводнювання протягом ~~часу~~ який призводить до об'ємної концентрації водню в металі ( $C_H$ ), випробовуються до руйнування при монотонно зростаючому статичному навантаженні. У процесі випробувань комп'ютером одночасно реєструється діаграма „навантаження – переміщення” та сигнали акустичної емісії, що виникають в процесі деформування зразка. Початок процесу локального руйнування встановлюється за методом акустичної емісії [25]. З одержаної діаграми „навантаження – переміщення” визначається (рис. 3а) загальна енергія локального руйнування матеріалу ( $U_t$ ), а також її пружна ( $U_e$ ) та пластична ( $U_p$ ) складові.

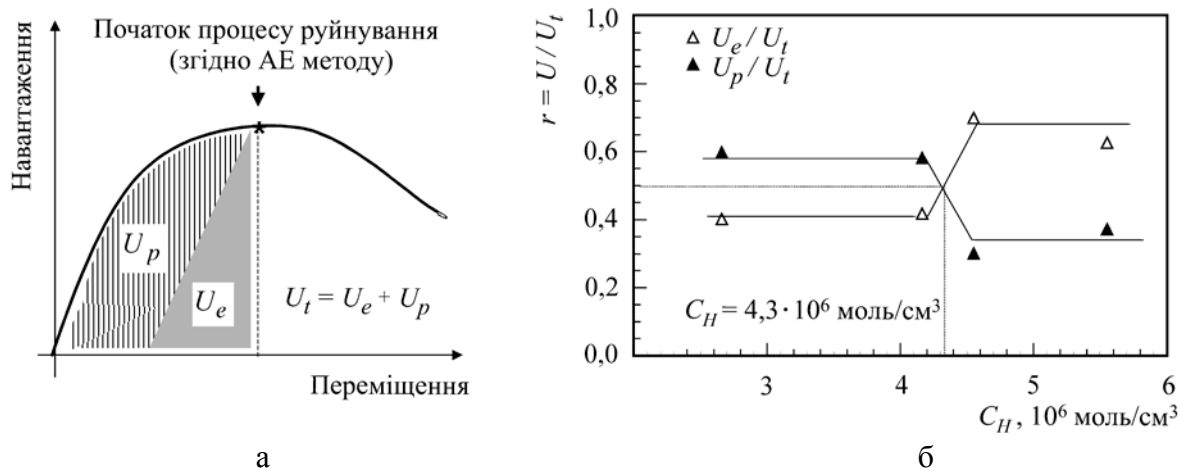


Рис. 3. Схема визначення енергії локального руйнування біля вершини поверхневого дефекту – концентратора напружень (а) та залежності параметрів  $U_e/U_t$  і  $U_p/U_t$  від об’ємної концентрації водню  $C_H$  у сталі X52 (б)

Оцінка вкладу пружної  $U_e$  та пластичної  $U_p$  компонент у загальну енергію локального руйнування  $U_t$  здійснюється за наступними параметрами:

$$r_e = \frac{U_e}{U_t} \text{ та } r_p = \frac{U_p}{U_t}. \quad (9)$$

В якості характерного прикладу на рис. 3б та в табл. 6 приведені результати досліджень сталі X52. Основний висновок, який можна зробити з цих результатів – це існування деякого критичного часу експозиції, а відтак – деякої критичної концентрації водню  $C_H \geq 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$ , при якій спостерігається суттєве зниження в’язкості руйнування даної сталі. Таким чином концентрація водню в металі визначає його опір руйнуванню в заданих умовах випробування.

Таблиця 6. Залежність загальної енергії локального руйнування та її пружної і пластичної складових від об’ємної концентрації водню у сталі X52

$\tau, \text{ год.}$	$U_t, \text{ Н} \cdot \text{ м}$	$U_e, \text{ Н} \cdot \text{ м}$	$U_p, \text{ Н} \cdot \text{ м}$	$U_e/U_t$	$U_p/U_t$	$C_H, 10^6 \text{ моль/см}^3$
46,0	32,12	12,91	19,21	0,402	0,598	2,660
101,0	26,57	11,12	15,43	0,418	0,581	4,165
118,0	15,53	10,85	4,68	0,699	0,301	4,551
167,3	10,47	6,57	3,90	0,627	0,372	5,553

Слід зауважити, що визначення „критична концентрація” часто використовується при дослідженні впливу водню на властивості металів та сплавів. Однак, у різних роботах цьому терміну надається різний фізичний зміст. Наприклад, в роботі [26] термін „критична

## **Зберігання водню**

концентрація” служить для диференціації характеру впливу водню на мікроструктуру матеріалу. Нижче критичного значення водень впливає на зародження та рух дислокацій та декогезію границь зерен, а значення концентрації вище критичної спричиняє утворення мікротріщин при границях зерен. Інші автори використовують цей термін при розробці локальних критеріїв руйнування [27].

У даній роботі пропонується два характеристичних значення концентрації водню в металі. Перше – це концентрація  $C_{H(0)}$ , починаючи з якої водень впливає на локальне руйнування матеріалу порівняно із випробовуваннями в інертному середовищі. Друге – це критична концентрація  $C_{H(critical)}$ , з досягненням якої відбувається суттєва втрата матеріалом опору локальному руйнуванню.

Необхідно зауважити, що дані дослідження є обмежені випадком визначення в'язкості руйнування зразків з надрізами, які моделюють механічні дефекти типу надрізів, подряпин та вм'ятин. Є очевидним, що для глибшого розуміння впливу водню на довговічність трубопроводів у реальних експлуатаційних умовах необхідні також корозійні та корозійно-втомні дослідження. Водень може впливати на ранні стадії процесу накопичення втомних пошкоджень на поверхні матеріалу, особливо коли є градієнт концентрації водню в приповерхневих шарах матеріалу та його загальному об'ємі [28]. Дані про процес поширення втомних тріщин, що інтенсифікується присутністю водню є також важливими, оскільки відомі випадки порушення суцільності труб в результаті субкритичного підростання тріщиноподібних дефектів [29].

Зазначимо, що одержані дані можуть розглядатися як базис для подальших розрахунків з метою оцінок ризику руйнування трубопроводів з дефектами. Наприклад, це може бути зроблено згідно модифікованої SINTAP-процедури для надрізів, що запропонована в роботі [30], де наведені відповідні діаграми оцінки ризику руйнування (NFAD).

### **Методологія та експериментальне устаткування для дослідження руйнування і міцності матеріалів та елементів труб під тиском газоподібного водню**

Для дослідження локалізованих фізико-механічних процесів біля модельних дефектів – концентраторів напружень в низьколегованих сталях за сумісної дії механічних навантажень та газоподібного водню була створена спеціалізована лабораторія (рис. 4а) з комп'ютерним управлінням процесу випробовувань на розрив конструктивних елементів трубопровідних систем транспортування газоподібного водню та його сумішей, яка в

## Зберігання водню

автоматичному режимі (рис. 4б) забезпечує: подачу водню в порожнину випробовуваної труби при заданій швидкості зміни внутрішнього тиску та підтримання заданого тиску в трубі протягом визначеного часу; подальше навантаження труби внутрішнім тиском до її розриву; безперервну реєстрацію внутрішнього тиску в трубі протягом всього періоду випробувань та візуалізацію в реальному часі на моніторі комп'ютера параметрів експерименту для кожної стадії процесу випробування; реєстрацію моменту розриву труби і визначення руйнівного тиску.

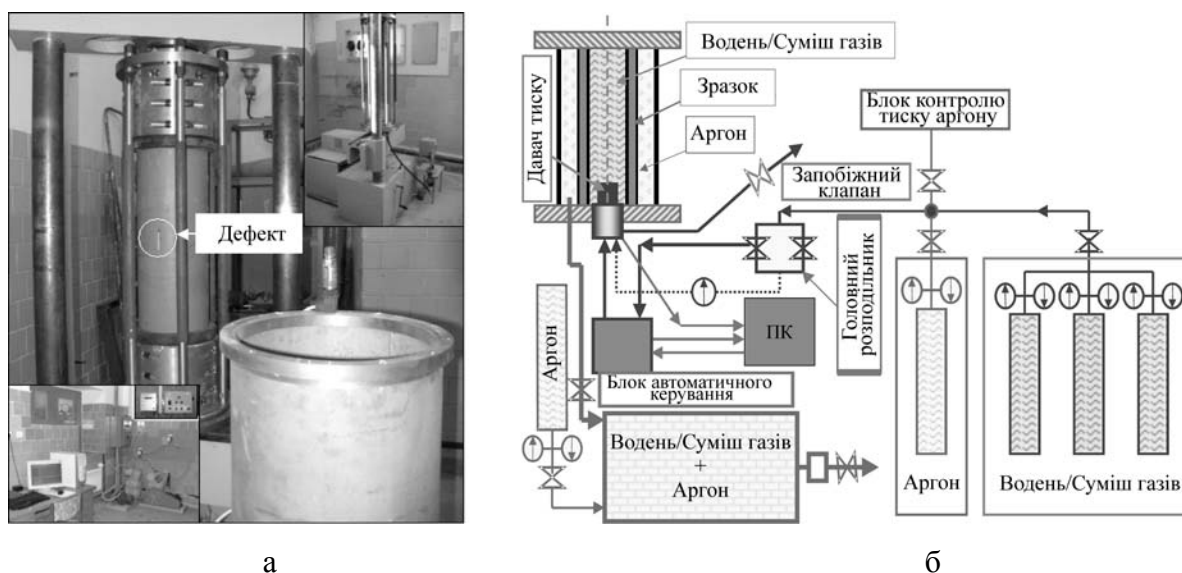


Рис. 4. Загальний вигляд експериментального устаткування для дослідження руйнування і міцності елементів труб під тиском газоподібного водню (а) та принципова схема автоматичної системи для випробувань (б)

Особливістю досліджень є те, що зразки виготовляються із реальних труб різних типорозмірів. Для встановлення впливу газоподібного водню на міцність та довговічність досліджуваних сталей і труби, як конструктивного елемента трубопроводу, була застосована наступна процедура випробувань: навантаження труби із заданою швидкістю зміни внутрішнього тиску (стадія 1) – витримка при заданому значенні тиску водню (стадія 2) – подальше навантаження труби до розриву із вибраною швидкістю зміни внутрішнього тиску (стадія 3).

Прикладом таких досліджень можуть служити результати випробувань труб із сталі X52 діаметром 219 мм та товщиною стінки 6,1 мм із зовнішніми концентраторами напружень, розташованими паралельно до осі труби. Ці випробування проведені при швидкості зміни внутрішнього тиску в трубі  $dp/d\tau = 12$  бар/хв. та витримці труби під тиском  $p = 20$  бар впродовж 100 год. Вони дозволили встановити загальні відмінності особливостей руйнування сталей у присутності водню, порівняно з метаном (рис. 5).

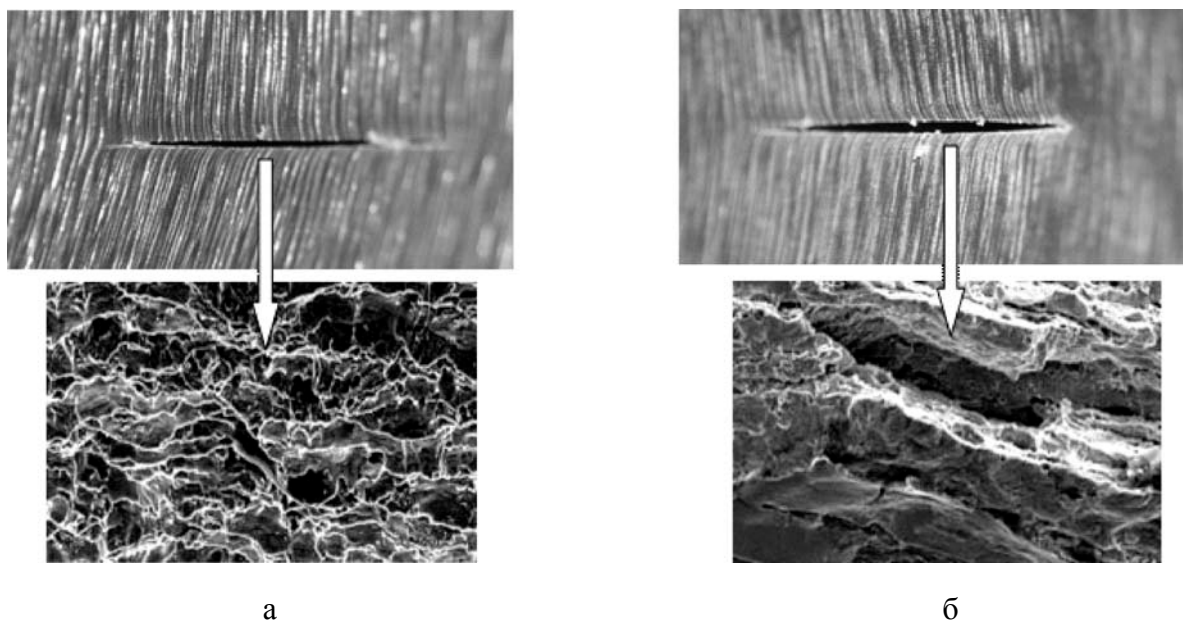


Рис. 5. Характер локального руйнування труби із сталі X52 при випробовуваннях у метані (а) та газоподібному водні (б)

Після випробовування на розрив було здійснено вимірювання залишкової деформації труби біля концентратора напружень, а також розкриття надрізу (концентратора напружень). З одержаних результатів можна зробити опосередкований висновок про більш „крихкий” характер розриву концентратора напружень у випадку випробовувань у водні порівняно із випробовуваннями у метані.

Після випробовувань труб на розрив були проведені фактографічні дослідження поверхонь їх руйнування за допомогою сканівного електронного мікроскопа. Їх порівняльна оцінка виявила наступні особливості руйнування у середовищі газоподібного водню та метані. Перш за все треба відзначити, що загальний вигляд поверхні руйнування сталі X52 при випробовуваннях у водні характеризується сіткою мікротріщин значно вищої густини, ніж у метані. Окрім цього, вони мають явні ознаки крихкого мікророзтріскування. По-друге, морфологія поверхні руйнування сталі біля концентратора напружень при випробуваннях у метані має „ямковий” характер (рис. 5а), що свідчить про типовий в’язкий механізм руйнування матеріалу. В цей же час при випробовуваннях у водні поверхня руйнування має рельєф характерний для квазісколу, що вказує на крихке руйнування матеріалу (рис. 5б).

Слід відмітити, що одержані дані мають принципово важливе значення, оскільки вказують на потенційну можливість реалізації механізму водневого окрихчення досліджених сталей в околі концентраторів напружень навіть при достатньо низьких тисках газоподібного водню в трубопроводі ( $p = 20$  бар) і температурі  $20$  °С.

## Зберігання водню

\* \* \*

Встановлено особливості процесів наводнення низьколегованих сталей для трубопроводів в обезкисненому, близькому до нейтрального рН, розчині NS4 при м'якій „катодній” поляризації з потенціалом  $E_{\text{cath}} = -1000$  мВ (SCE). Показано, що для всіх сталей ефективність проникнення водню в метал є достатньо низькою і залежить від часу експозиції. Так, після  $\tau > 20$  год. Помітна тенденція до монотонного зменшення параметру  $k = Q_{\text{abs}} / Q_{\text{ev}}$  до рівня  $k = 0,0012 \dots 0,0024$ .

Показано, що прикладення механічного напруження, яке відповідає номінальному напруженню в стінці труби при її експлуатації під внутрішнім тиском 70 бар, спричиняє суттєву інтенсифікацію наводнювання досліджених сталей. Так, за часу витримки  $\tau > 100$  год. різниця між концентрацією водню в ненавантаженому і напруженому металі може досягати більше, ніж 5 разів.

Для оцінки локальної міцності сталей біля надрізів у присутності водню запропоновано діаграму „енергія локального руйнування – концентрація водню”, яка може розглядатися як інваріантна крива для заданої системи „матеріал – середовище” в заданих умовах експлуатації. Ефективність таких діаграм підтверджено результатами експериментальних досліджень процесів наводнювання та міцності сталей для трубопроводів. Зокрема, встановлено, що для сталі X52 існує деяка критична концентрація водню в металі, яка спричиняє суттєву втрату матеріалом його опору локальному руйнуванню. Ця величина може бути рекомендована як один з важливих інженерних параметрів для оцінки надійності та довговічності трубопровідних систем транспортування водню.

Створено спеціалізоване експериментальне устаткування з комп'ютерним керуванням процесу випробовувань на розрив конструктивних елементів трубопровідних систем транспортування газоподібного водню та його сумішей, яке забезпечує проведення досліджень в автоматичному режимі. Одержано результати випробовування труб з модельними дефектами – концентраторами напружень, підданих дії тиску газоподібного водню або метану (модель природного газу). Встановлено величини руйнівних навантажень і показана суттєва зміна механізму руйнування низьколегованих сталей в присутності водню за тиску до 20 бар та температури 20 °С порівняно із випробовуваннями в метані, а саме: значне окрихчення металу.



## **Зберігання водню**

### **Перелік посилань**

1. Mulder G., Hetland J. and Lenaers G. Towards a sustainable hydrogen economy: Hydrogen pathways and infrastructure. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:1324-1331.
2. Hydrogen energy systems: production and utilisation of hydrogen and future aspects. In: Yurum, editor. Kluwer Academic Publisher. The Netherlands; 1995, 352 p.
3. NaturalHy Project, <http://www.naturalhy.net>
4. Fernandes T.R.C., da Graça Carvalho F.C. „HySociety” in support of European hydrogen projects and EC policy. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005;30:239-245.
5. Wietschel M., Hasenauer U. and de Groot A. Development of European hydrogen infrastructure scenarios – CO<sub>2</sub> reduction potential and infrastructure investment. *Energy Policy* 2006;34:1284-1298.
6. Hanneken J.W. Hydrogen in metals and other materials: a comprehensive reference to books, bibliographies, workshops and conferences. *International Journal of Hydrogen Energy* 1999; 10:1005-1026.
7. Mao S.X., Li M. Mechanics and thermodynamics on the stress and hydrogen interaction in crack tip stress corrosion: experiment and theory. *J. Mech. Phgs. Solids* 1998;6:1125-1137.
8. Cheng Y.F. Fundamentals of hydrogen evolution reaction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines. *Electrochimica Acta* 2007;52:2661-2667.
9. Venegas V., Caleyó F., Gonzalez J.L. et.al. EBSD study of hydrogen-induced cracking in API-5L-X46 pipeline steel. *Scripta Materialia* 2005;52:147-152.
10. Dey S., Mandhyan A.K., Sondhi S.K., Chatteraj I. Hydrogen entry into pipeline steel under freely corroding conditions in two corroding media. *Corrosion Science* 2006;48:2676-2688.
11. Capelle J., Gilgert J., Dmytrakh I. and et.al. Sensitivity of pipelines with steel API X52 to hydrogen embrittlement. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;24:7630-7641.
12. Capelle J., Dmytrakh I., Pluvinage G. Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength. *Corrosion Science* 2010;52:1554-1559.
13. Cheng Y.F., Niu L. Mechanism for hydrogen evolution reaction on pipeline steel in near-neutral pH solution. *Electrochemistry Communications* 2007;9:558-562.
14. Hardie D., Charles E.A., Lopez A.H. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels. *Corrosion Science* 2006;48:4378-4385.
15. Torres-Islas A., Salinas-Bravo V.M., Albarran J.L. and et.al. Effect of hydrogen on the

- mechanical properties of X-70 pipeline steel in diluted  $\text{NaHCO}_3$  solutions at different heat treatments. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005;30:1317-1322.
16. Zhang T., Chu W.Y., Gao K.W. and et.al. Study of correlation between hydrogen-induced stress and hydrogen embrittlement. *Materials Science and Engineering* 2003;A347:291-299.
  17. Cheng Y.F. Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:1269-1276.
  18. Li M.C., Cheng Y.F. Mechanistic investigation of hydrogen-enhanced anodic dissolution of X-70 pipe steel and its implication on near-neutral pH SCC of pipelines. *Electrochimica Acta* 2007;52:8111-8117.
  19. Potentiostat VMP, Manual, Princeton Applied Research, 2004.
  20. Yan M., Weng Y. Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging. *Corrosion Science* 2006;48:432-444.
  21. Capelle J., Dmytrakh I., Pluvinage G. Electrochemical hydrogen absorption of API X52 steel and its effect on local fracture emanating from notches. *Structural Integrity and Life* 2009;1:3-8.
  22. Capelle J., Gilgert J., Dmytrakh I. and et.al. Hydrogen effect on fatigue and fracture resistance of pipe steel. *Structural Integrity and Life* 2009;1:9-14.
  23. Capelle J., Dmytrakh I., Pluvinage G. Hydrogen effect on local fracture emanating from notches in pipeline with steel API X52. *Strength of Materials, An International Journal* 2009;5:55-65.
  24. Pluvinage G. General approaches of pipeline defect assessment. In: *NATO Science for Peace and Security Series „Safety, Reliability and Risks Assessments with Water, Oil and Gas Pipelines”*. Edited by G. Pluvinage and M.H. Elwany. Springer; 2008. p.1-22.
  25. Vallen-Systeme acoustic emission. Manual, Vallen-Systeme GmbH, Germany, 2006.
  26. Lunarska E., Ososkov Y., Jagodzinsky Y. Correlation between critical hydrogen concentration and hydrogen damage of pipeline steel. *International J. Hydrogen Energy* 1997;2/3:279-284.
  27. Lufrano J. and Sofronis P. Enhanced hydrogen concentrations ahead of rounded notches and cracks – competition between plastic strain and hydrostatic stress. *Acta Metalurgia* 1998;5:1519-1526.
  28. Olden V., Thaulow C., Johnsen R. and et.al. Cohesive zone modelling of hydrogen-induced stress cracking in 25 % Cr duplex stainless steel. *Scripta Materialia* 2007;57:615-618.
  29. Shipilov S.A., May I.L. Structural integrity of aging buried pipelines having cathodic

- protection. Engineering Failure Analysis 2006;13:1159-1176.
30. Adib-Ramezani H., Jeong J., Pluvinage G. Structural integrity evaluation of X52 gas pipes subjected to external corrosion defects using the SINTAP procedure. International Journal of Pressure Vessels and Piping 2006;83:420-432.

## **2.8. НЕРУЙНІВНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ**

На сьогодні вже достатньо вивчені основні закономірності створення нових інтерметалідних сорбентів водню з заданими термодинамічними властивостями. Однак їх використання обмежується тим, що під час гідрування інтерметалідні частинки руйнуються з утворенням дисперсних порошків, які мають надзвичайно низьку теплопровідність через значний контактний термічний опір. Це значно погіршує кінетичні характеристики гідридних процесів. Крім того, тонкий порошок переноситься газовим потоком і може забруднювати системи споживання водню. Таким чином, не вирішеною залишається одна з фундаментальних проблем водневої енергетики, а саме - створення теплопровідних гідридовмісних матеріалів, в об'ємі яких надійно утримуються дисперсні гідридні частинки. Ця проблема може бути розв'язана шляхом розробки та створення композиційних матеріалів, в яких дисперсні гідридні включення рівномірно розподілені в неруйнівній високотеплопровідній металевій матриці. В кінцевому результаті це призведе і до покращення кінетичних характеристик гідридної системи.

У роботі [1] запропоновано структуру неруйнівного композиційного матеріалу: в пористій металевій матриці рівномірно розподілені безпористі інтерметалічні включення. Така структура була згодом реалізована багатьма дослідниками [2-6] за допомогою методу порошкової металургії шляхом змішування дисперсних (~ 10 мкм) порошків інтерметаліду і металу-зв'язки з подальшим пресуванням суміші. Використання дисперсних вихідних порошків призвело до утворення великої міжфазної поверхні інтерметалід - метал і не дозволило зміцнити металевий каркас спіканням через інтенсивну міжфазну взаємодію. Зафіксовано також і небажане зниження вмісту гідридотвірної фази в композиті. Таким чином, до теперішнього часу не вдалося створити композит із зміцненою високотемпературним спіканням матрицею.

## Зберігання водню

Метою роботи було розробити та дослідити неруйнівні композиційні матеріали на основі гідридотвірних інтерметалідів та металів для твердотілого зберігання водню.

Для створення неруйнівних композитів на основі гідридотвірних інтерметалідів був прийнятий метод порошкової металургії – пресування і спікання сумішей порошків інтерметаліду і металу. Застосування високотемпературного спікання композиту забезпечило міцність металевого каркасу, достатню для запобігання його руйнуванню внаслідок об'ємної деформації гідридотвірних включень. З цієї точки зору бажано використовувати якомога вищі температури спікання, часи витримки і дисперсність порошку матриці. Проте обмежуючим чинником в даному випадку може бути взаємодія інтерметаліду з металевою фазою, що призводить до зниження сорбційних властивостей композиту. Тому вивчення механізму взаємодії інтерметаліду з металевим каркасом при спіканні композиту є важливим для розробки технології синтезу неруйнівних композитів.

Об'єктами модельного дослідження були зразки масового складу 20TiFe – 80Ni, 40TiFe – 60Ni, 60TiFe - 40Ni, 80TiFe - 20Ni. Для збільшення міжфазної поверхні використовували дисперсний порошок TiFe (-20 мкм). Зразки композитів пресували тиском 890 МПа і спікали за температур 873, 973 і 1073 К протягом 1 години у водні.

Рентгенофазовим аналізом встановлено наступний механізм взаємодії Ni і TiFe при спіканні гідридотвірних композитів TiFe-Ni. У присутності кисню міжфазна взаємодія відбувається шляхом твердофазних хімічних реакцій між стабілізованою киснем сполукою  $(Ti_4Fe_2)_{1-x}O_x$  і нікелем. Оскільки взаємодія призводить до утворення фаз  $TiNi_3$  і  $Ti_3Fe_3O$ , що не гідруються, замість гідридотвірного TiFe, вона є вкрай небажаною з точки зору досягнення високої воднеємності матеріалу. Для запобігання міжфазної взаємодії при високотемпературному спіканні запроваджено трансформацію взаємодіючих при спіканні систем у псевдоневзаємодіючі шляхом зменшення величини міжфазної поверхні при збільшенні розміру інтерметалічних гранул. За допомогою формул С.М.Солоніна для оцінки часу гомогенізації при спіканні порошкових гетерофазних систем ( $\tau = 9/DS_{mf}^2$ , де D – коефіцієнт гетеродифузії;  $S_{mf}$  – міжфазна поверхня) та для величини міжфазної поверхні безпористих матричних сумішей ( $S_{mf} = S \cdot c$ , де S і c – питома поверхня і концентрація крупної фази) розраховано мінімальний розмір частинок інтерметаліду в невзаємодіючому композиті масового складу 50TiFe-50 метал. Він дорівнює 0,3 мм.

## Зберігання водню

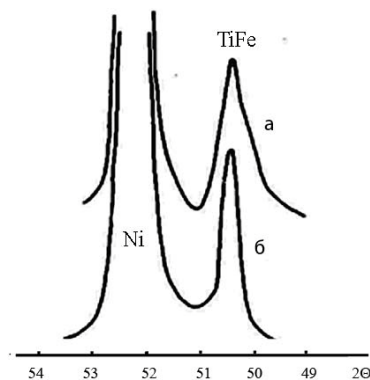


Рис. 1. Дифрактограми композитів  $75\text{TiFe}_{0,2-0,4} - 25\text{Ni}$ : а – пресовка; б – спечений композит

Дифрактограми на рис. 1 демонструють відсутність дифузійної взаємодії між інтерметалідом і нікелевою зв'язкою при спіканні композиту  $75\text{TiFe} - 25\text{Ni}$  за температури 1173 К протягом 1 год. Розмір включень TiFe складав  $200 \div 400$  мкм. Температура 1173 К забезпечила якісне спікання матриці з карбонільного нікелю.

Отже, дифузійно взаємодіючу систему перетворено у псевдоневаємодіючу. Це дозволяє використовувати високотемпературне спікання для зміцнення металевого каркасу, підвищення стійкості композиту проти руйнування при гідруванні і забезпечує високу воднеємність матеріалу.

Вирішення проблеми зниження рівня діючих на металеву матрицю напружень з боку гідридотвірних включень базується на дослідженні процесу руйнування матриці при гідруванні композиту. Модельно розглянуті та експериментально досліджені об'ємна деформація і зміни фізико-механічних властивостей композиту під час гідрування.

При моделюванні розглядається елемент структури композиту: пориста сфера, в центрі якої знаходиться включення інтерметаліду. Діаметр елемента структури дорівнює відстані між включеннями. В елементі структури навколо включення можна виділити сферичну область, в межах якої відбуваються зміни фізико-механічних властивостей під час гідрування композиту, - зона впливу включення. В залежності від співвідношення між розмірами зони включення і елемента структури розглядається два випадки:

- діаметр зони впливу включення не більше діаметра елемента структури (локалізований вплив включення), тобто елементи структури не взаємодіють між собою, а їх зовнішні межі не змінюються;
- діаметр зони впливу включення більше діаметра елемента структури, тобто зони впливу окремих включень перекриваються, що призводить до збільшення

## ***Зберігання водню***

об'єму матеріалу.

Це означає, що об'ємна деформація матеріалу визначається характером взаємодії зон впливу включень і мірою їх перекриття. Вона здійснюється через пластичну течію та мікроруйнування матриці. Тому зміна фізико-механічних властивостей композиту визначається співвідношенням внесків пластичної течії та мікроруйнування матриці в загальну деформацію матеріалу.

Експериментальні дослідження проводили на спечених композитах TiFe-Ni, TiFe-Cu. Реєстрували зміну мікроспотворень кристалічної ґратки, які визначають ступінь пластичної течії металеві фази; питомий електроопір – свідок мікроруйнування матриці; міцність на згинання і об'ємну деформацію матеріалу при послідовному гідруванні. При незначному насиченні інтерметаліду воднем (5 мл/г TiFe) зареєстровано локалізовану деформацію в чистому вигляді, яка супроводжується ущільненням матриці в результаті пластичної течії і зменшенням питомого електроопору. Показано, що зростання розміру частинок TiFe призводить до збільшення об'ємної деформації композиту. Очевидно, це пов'язано з явищем неоднорідності деформації пористих тіл. Воно полягає в присутності в пористому тілі внутрішніх локальних деформацій згинання, які можуть викликати значні макродеформації конструкції в цілому. Зареєстровано і нерівномірність зростання лінійних складових об'ємної деформації. При цьому приріст висоти зразку перевищує приріст його довжини й ширини. Це, можливо, обумовлено анізотропією включень, які розміщуються більшим розміром в напрямку, перпендикулярному до напрямку пресування.

В роботі на прикладі 50TiFe-50Ni, 50TiFe-50Cu порівнювали властивості композитів, в яких деформація металеві матриці відбувається з різним співвідношенням пластичної течії та мікроруйнування. Встановлено, що деформація 50TiFe-50Ni відбувається переважно шляхом мікроруйнування нікелевої матриці, а композиту 50TiFe-50Cu - шляхом пластичної деформації мідної матриці. Про це свідчать переважання зміни мікроспотворень кристалічної ґратки металу - зв'язки в композиті TiFe-Cu над такою в TiFe-Ni, сильне зростання (в 2,5 рази) контактного електроопору TiFe-Ni і його стабільність у випадку TiFe-Cu, а також переважання втрати міцності композитом TiFe-Ni над такою для TiFe-Cu. Таким чином, величина об'ємної деформації гідридотвірною композиційного матеріалу визначається як ступенем перекриття зон впливу інтерметалічних включень, так і неоднорідним характером деформації пористої металеві матриці, а зміна фізико-механічних властивостей композиту визначається внеском пластичної течії і мікроруйнування в деформацію матриці.

## ***Зберігання водню***

На основі вирішення проблеми зміцнення матриці високотемпературним спіканням і результатів дослідження процесу руйнування матриці при гідруванні композиту було розроблено нову пористу структуру композиту і способи її реалізації. Прототипом запропонованої структури неруйнівного гідридотвірного композиту обрано структуру композиту, який складається з пористої металевої матриці та безпористих інтерметалічних включень [1]. Однак виявилось, що гідрування такого матеріалу з незафіксованими зовнішніми межами супроводжується його руйнуванням. Застосування високотемпературного спікання для консолідації і зміцнення матричної фази лише сповільнює процес деструкції і не вирішує задачу неруйнівності композиту. Про це свідчать наші результати багатоциклових випробувань: за 700 циклів сорбції-десорбції зразок збільшився в об'ємі на 80 % і практично зруйнувався. Тому для підвищення стійкості матеріалу проти руйнування необхідно одночасно зі зміцненням матриці знижувати рівень діючих на неї напруг. Це досягається заміною безпористих інтерметалічних включень на пористі.

Вихідна структура такого композиту складається з пористої металевої матриці та рівномірно розташованих в ній пористих інтерметалічних включень. При цьому збільшення об'єму інтерметаліду в пористих гранулах при гідруванні може відбуватись за рахунок об'єму пор і супроводжується зменшенням пористості інтерметалічних гранул. Під час дегідрування має місце зворотній процес і пористість інтерметалічних гранул зростає. В разі достатньої пористості інтерметалічних гранул напруги в металевій матриці мінімальні та не викликають її руйнування.

Для реалізації цієї структури композиту на практиці було запропоновано два способи.

Перший спосіб виготовлення неруйнівного композиту передбачає цілеспрямоване використання легко летючого пороутворювача. Згідно з ним попередньо готують гранули з сумішшю інтерметаліду та пороутворювача, які потім змішують з порошком металу, пресують і спікають спочатку за низької температури з метою відгонки пороутворювача, а потім за високої температури для зміцнення матриці. Одержують біструктурний композит з пористими інтерметалічними гранулами. Багатоциклові випробування продемонстрували неруйнівність такого композиту протягом 2000 циклів гідрування – дегідрування, відсутність макроруйнування та об'ємного зростання (рис. 2).



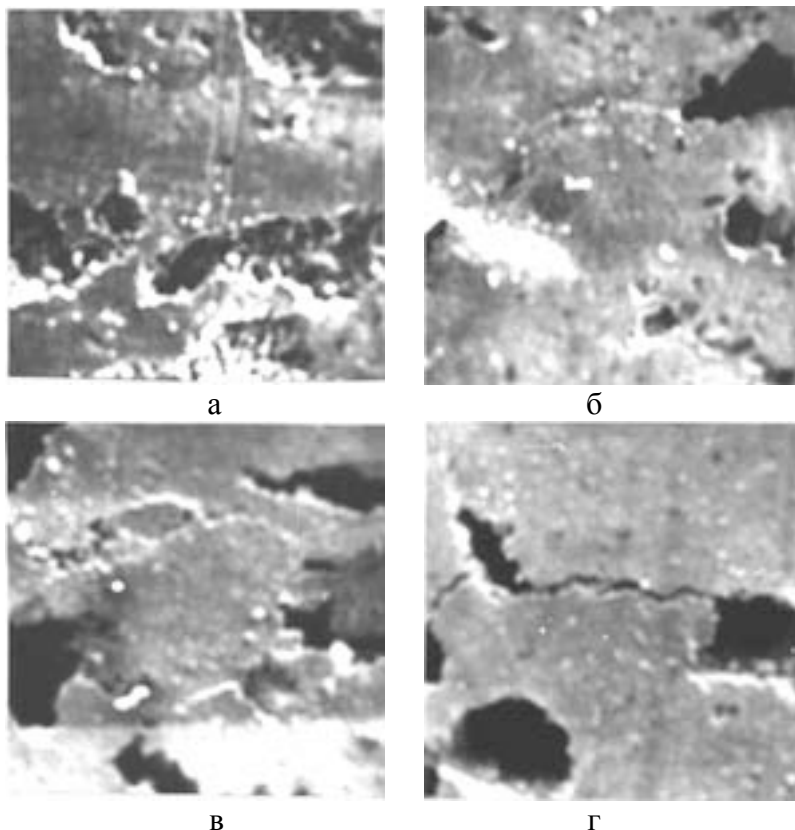


Рис. 2. Поверхня композиту 50 % мас. TiFe-50 % мас. Ni, розробленого з використанням пороутворювача, (x250): а – перед гідруванням; б – після 97 циклів; в – після 300 циклів; г – після 2000 циклів гідрування-дегідрування

Згідно з другим способом одержання композитів пористі включення утворюються з безпористих в процесі технологічного гідрування пресовок, виготовлених з суміші порошоків інтерметаліду та металу, в умовах зафіксованих зовнішніх меж. При цьому металева матриця додатково ущільнюється під дією включень, які розширюються, підвищуються величина і якість міжчастинкових матричних контактів. Після технологічного гідрування здійснюють високотемпературне спікання, спрямоване на консолідацію матричної фази.

Збільшення об'єму інтерметаліду в процесі технологічного гідрування відбувається за рахунок об'єму матричних пор. Тому особливе значення має пористість металевої матриці. Мінімальна пористість матриці  $\theta_{\min}$  визначається за формулою:

$$\theta_{\min} = \frac{0,3\gamma_{\text{мет}}(1-C)}{\gamma_{\text{IMC}} \cdot C + 0,3\gamma_{\text{мет}}(1-C)} \cdot 100\%,$$

де  $\gamma_{\text{мет}}$ ,  $\gamma_{\text{IMC}}$  – густина металу та інтерметаліду відповідно,  $c$  – масова концентрація металевої фази в композиті. Максимальна пористість матриці  $\theta_{\max}$  відповідає такій для спеченого вільно насипаного порошкового шару і приблизно дорівнює 70 %.

## Зберігання водню

Відповідно до другого способу синтезу гідридотвірних композитів одержано біструктурний матеріал 50TiFe-50Cu, який не зруйнувався за 130 циклів гідрування – дегідрування і зберіг вихідну воднеємність.

Отже, розроблено нову структуру композиційного гідридотвірного матеріалу і два способи її реалізації, які забезпечують неруйнівність матеріалу під час вільного багаторазового гідрування.

Фізико-хімічні особливості взаємодії гідридотвірних композитів з воднем обумовлені присутністю в композиційному матеріалі металевої зв'язки, яка може опосередковано впливати на сорбційні властивості інтерметалідів. Так, в разі прояву каталітичних властивостей щодо дисоціації водню металева фаза, очевидно, може сприяти пом'якшенню умов активації процесу гідрування. Однак будучи носієм шкідливих домішок (наприклад, кисню), може і негативно впливати на рівень та циклічну стійкість воднеємності інтерметалідів. Тому досліджували вплив металевої фази на активацію інтерметалідів, швидкість гідрування та стійкість водне поглинання.

Об'єктами дослідження процесу активації були пресовки інтерметалідів  $\text{LaNi}_5$  і TiFe та сумішей  $\text{LaNi}_5$ -, TiFe–метал (рис.3).

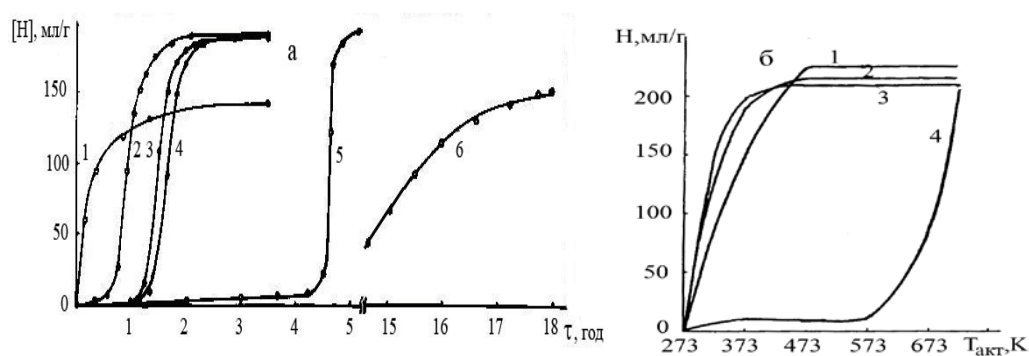


Рис. 3. Активація пресованих ( $P_{\text{прес}} = 450$  МПа) та порошкоподібних систем на основі  $\text{LaNi}_{5(0,1-0,2)}$  (а) та  $\text{TiFe}_{(0,1-0,2)}$  (б)

- а): 1 - насипаний плакований порошок 99 % мас.  $\text{LaNi}_5$  – 1 % мас. Pd; 2 – пресовка 50 % мас.  $\text{LaNi}_5$  – 50 % мас. Cu; 3 - пресовка 50 % мас.  $\text{LaNi}_5$  - 50 % мас. Ni; 4 - пресовка 50 % мас.  $\text{LaNi}_5$  – 50 % мас. Fe; 5 – пресовка  $\text{LaNi}_5$  50 % мас.  $\text{LaNi}_5$  – 50 % мас. Ni; 6 - порошок  $\text{LaNi}_5$ ;
- б): 1 – пресовка 50 % мас. TiFe – 50 % мас. Fe; 2 - пресовка 50 % мас. TiFe – 50 % мас. Ni; 3 - пресовка TiFe; 4 – насипаний порошок TiFe

Методика активації полягала у витримці об'єктів у водні тиском 4,0 МПа за температури 293К з фіксацією зниження тиску водню в часі. Вакуумування та термообробка не використовувались. Кількість поглинутого водню розраховували за перепадом тиску водню в системі, а також визначали волюмометричним методом.

## ***Зберігання водню***

Критерієм активації був проміжок часу від моменту подачі водню в систему до повного насичення гідриду воднем.

У випадку з  $\text{LaNi}_5$  встановлено, що пресовки активуються в 3-4 рази швидше у порівнянні з насипаними порошками. Це пояснюється дією двох факторів. По-перше, пресування крихких інтерметалічних порошоків супроводжується розтріскуванням частинок і утворенням нових ювенільних поверхонь  $\text{LaNi}_5$ , які в місцях міжчастинкових контактів захищені від окислення. По-друге, в результаті пресування формується контактна міжчастинкова поверхня, яка в процесі гідрування стає гетерофазною. Утворюється контакт інтерметаліду  $\text{LaNi}_5$  з гідридом  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$ , причому гідрид є джерелом дисоційованого водню і таким чином пришвидшує гідрування пасивної інтерметалічної частинки.

При дослідженні сумішей  $\text{LaNi}_5$ -метал ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ) встановлено, що насипані суміші активуються з тою ж інтенсивністю, що і насипаний порошок  $\text{LaNi}_5$ , так як в них міжфазні поверхні інтерметалід - метал не утворюються. Пресовані ж суміші активуються в 10-15 разів швидше, ніж порошок  $\text{LaNi}_5$  та в 3-4 рази швидше, ніж пресовка  $\text{LaNi}_5$ . Тут очевидним є додатковий внесок металевого каталізатора дисоціації водню.

У зв'язку з отриманими результатами цікаво перевірити можливість інтенсифікації процесу активації інших, більш високотемпературних у порівнянні з  $\text{LaNi}_5$  інтерметалідів, наприклад,  $\text{TiFe}$ , активація якого зазвичай відбувається за температур 673-723 К. Встановлено, що пресування  $\text{TiFe}$  (фракція 0,1-0,2 мм) призводить до зниження температури активації до 373 К. Це також обумовлено утворенням в пресовках нових каталітичних ювенільних поверхонь інтерметаліду  $\text{TiFe}$  та гідриду  $\text{TiFeH}_x$ , який контактує з поверхнею пасивного  $\text{TiFe}$ . Введення в пресовки додатково нікелю і заліза не призвело до подальшої інтенсифікації активації. Пресовані суміші за кімнатної температури не активувались.

Таким чином, пресування інтерметаліду  $\text{LaNi}_5$  та сумішей  $\text{LaNi}_5$  – метал призводить до значного скорочення терміну його активації, а пресування  $\text{TiFe}_{0,1-0,2}$  забезпечує зниження температури активації до 373 К.

В системах інтерметалід - метал швидкість гідрування і дегідрування визначається дією трьох чинників: ефективної теплопровідності системи, теплоємності металевої фази та її каталітичним впливом. В свою чергу ефективна теплопровідність твердої фази визначається теплопровідністю складових композиту та якістю міжчастинкових контактів, яка підвищується в разі зниження контактного опору. Ефективна теплоємність системи пропорційна вмісту матричної фази [7]. В роботах [8, 9] показано, що швидкість гідрування композиту зростає в разі, коли металева матриця

## Зберігання водню

є каталізатором дисоціації водню і має поверхневий контакт з інтерметалідом.

Досліджено швидкості гідрування і дегідрування розроблених спечених композитів на прикладі 50 TiFe – 50 Ni. Метою роботи було обрати оптимальний тепловий режим наводнювання композитів та оцінити швидкості гідрування і дегідрування спечених композитів у порівнянні з порошкоподібним TiFe. При обранні оптимального режиму роботи порівнювали швидкості дегідрування композиту і порошку TiFe в неізотермічному режимі роботи (при нагріванні) та в псевдоізотермічних умовах (десорбція з термостатованого стану). Встановлено, що оптимальним є псевдоізотермічний режим, коли металева фаза відіграє роль додаткового джерела (стоку) тепла. При роботі в неізотермічному режимі вона є тепловим баластом, на нагрівання якого витрачається ~35 % підведеної теплоти. Далі в псевдоізотермічних умовах досліджували швидкість гідрування і дегідрування спечених композитів 50 TiFe – 50 Ni, насипаних сумішей того ж складу та насипаного порошку TiFe (рис. 4).

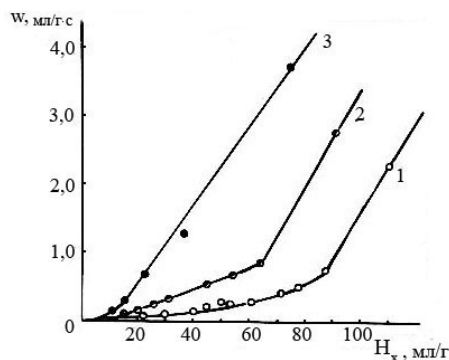


Рис. 4. Залежність швидкості дегідрування від вмісту водню в гідриді в квазіізотермічних умовах за температури 323 К: 1 – TiFe порошок; 2 – насипана суміш 50 TiFe – 50 Ni; 3 – композит 50 TiFe – 50 Ni

Встановлено переважання швидкості дегідрування композиту на порядок у порівнянні з насипаним порошком TiFe. Це пояснюється підвищеною ефективною теплопровідністю композиту в порівнянні з шаром порошкоподібного TiFe, внеском теплоємності металевої фази, яка є додатковим джерелом теплоти, і каталітичним впливом нікелю.

Виготовлення гідридотвірних композиційних матеріалів корисне лише в тому випадку, коли технологічний процес не призводить до зниження сорбційної активності інтерметаліду. Тому доцільно встановити фактори впливу на рівень та стійкість воднепоглинання композитів під час їх синтезу та експлуатації. Такими факторами виявились: міжфазна взаємодія при спіканні та пасивуючий вплив домішок кисню до металевої фази. Як було показано раніше, утворення під час високотемпературного

## ***Зберігання водню***

спікання TiFe з Ni фаз  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}$  і  $\text{TiNi}_3$ , що не гідруються, призводять до зниження концентрації гідридотвірної фази TiFe та воднеємності матеріалу пропорційно зміні розміру міжфазної поверхні в композиті.

Домішки кисню до металевої фази також впливають на стійкість воднепоглинання композитом. Так, в процесі 700-циклового випробування композиту 50 TiFe – 50 Ni<sub>карбон</sub> питома воднеємність зменшилась від 150 до 85 мл/г TiFe, хоча міжфазної взаємодії при спіканні та експлуатації не зареєстровано. Падіння воднеємності обумовлено підвищеним вмістом кисню в карбонільному нікелі (1,2 % мас.), з якого було виготовлено матрицю композиту. Термодинамічний аналіз показав, що вільна енергія Гіббса реакції відновлення нікелю з NiO атомарним воднем за температури десорбції водню з композиту (473 K) від'ємна і складає порядку -400 кДж/моль, що свідчить про можливість відновлення нікелю з NiO при експлуатації композиту. В результаті в газовій фазі з'являється водяна пара, яка і пасивує поверхню інтерметаліду. Було проведено порівняльний експеримент, що складався у витримці у водні тиском 2,6 МПа за температури 473 K протягом 100 год. зразків вихідного TiFe та композитів на його основі з матрицями, виконаними з електролітичного та карбонільного нікелю з вмістом кисню відповідно 0,04 та 1,2 % мас. Після витримки питома воднеємність TiFe і композиту 50 TiFe – 50 Ni<sub>електр</sub> не змінилась, а композиту з карбонільним нікелем зменшилась від 220 до 164 мл/г TiFe. При цьому вміст кисню в інтерметаліді TiFe, що входить до складу композиту TiFe - Ni<sub>карб</sub>, збільшився від 0,09 до 0,42 % мас. Отже, присутність кисню в металевій фазі сприяє зниженню сорбційної здібності матеріалу в процесі його експлуатації. Тому рекомендується використовувати в якості матричної фази пластичні метали з мінімальним вмістом кисню, що дозволить подовжити термін експлуатації композиту.

Одержані результати свідчать про те, що в роботі способами порошкової металургії синтезовано неруйнівні композити на основі TiFe з металевими каркасами, виконаними з нікелю та міді. Вони мають значно покращені кінетичні характеристики у порівнянні з порошкоподібним сорбентом та зберігають вихідну воднеємність інтерметаліду. В той же час питома масова та об'ємна воднеємності композиту вдвоє нижчі від таких для вихідного TiFe. Підвищення питомої воднеємності неруйнівних композитів можна досягти за рахунок зниження загальної пористості матеріалу та заміною інтерметалічних включень на включення з базового гідридотвірного металу з високою воднеємністю. Поставлена задача не може бути вирішеною способом порошкової металургії в рамках запропонованої біпористої структури композиту, так як зменшення пористості неодмінно призведе до порушення балансу між міцністю матриці та напругою на неї з боку гідридотвірних включень при взаємодії з воднем.

## Зберігання водню

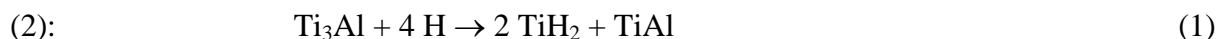
Для вирішення задачі підвищення воднеємності неруйнівних композитів було запропоновано новий спосіб синтезу шляхом деструктивного гідрування інтерметалідів [10]. При цьому взаємодія інтерметаліду з воднем відбувається за даної температури в межах зміни тиску водню від рівноважного тиску утворення максимально насиченого гідриду металу до рівноважного тиску утворення гідриду інтерметаліду граничного складу, який визначається кількістю атомів водню в молекулі гідриду інтерметаліду  $n_{\text{гран}}$  за формулою:

$$n_{\text{гран}} = [(\Delta H_{\text{гран}} - T \cdot S_{\text{гран}}) - (\Delta H_{\text{RHк}} - T \cdot S_{\text{RHк}}) - k \cdot (\Delta H_{\text{H}} - T \cdot S_{\text{H}})] / (\Delta H_{\text{H}} - T \cdot S_{\text{H}}),$$

де  $T$  - температура,  $\Delta H$  - ентальпія,  $S$  - ентропія,  $k$  - кількість атомів водню в молекулі гідриду металу; індекси  $\text{гран}$ ,  $\text{МС}$ ,  $\text{RH}_k$  та  $\text{H}$  стосуються відповідно гідриду інтерметаліду граничного складу, інтерметалічної сполуки, гідриду металу та атомарного водню.

Об'єктами експериментального дослідження були інтерметаліди  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiNi}$  і  $\text{TiCu}$ , які одержували плавленням в дуговій печі МІФІ - 9 - 3 в атмосфері очищеного аргону. Безпористі циліндрові злитки діаметром 15 мм електроіскровим способом розрізали на пластини товщиною 3 мм. Безпосередньо перед гідридною обробкою на плоско-паралельних поверхнях зразків виготовляли двосторонні шліфи з метою усунення оксидних плівок та прискорення поверхневих процесів, пов'язаних з дисоціацією водню. Воднеємність композиту розраховували за величиною падіння тиску в робочому об'ємі.

Композити  $\text{TiH}_2 - \text{TiAl}$ ,  $\text{TiH}_2 - \text{TiAl} - \text{TiAl}_2 - \text{TiAl}_3$  та  $\text{TiH}_2 - \text{TiAl}_3$  виготовляли з безпористого сплаву  $\text{Ti}_3\text{Al}$  шляхом його деструктивного гідрування за реакціями (1) та



Масовий склад вихідного сплаву становив 86Ti - 14Al і знаходився в межах області гомогенності  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , тобто був однофазний. Перед деструктивним гідруванням вихідний сплав активували шляхом відпалу при температурі 773 К у вакуумі протягом 30 хвилин. Гідрування здійснювали за температури 773 К під тиском водню 6 МПа протягом 48 годин. Вказані умови наводнювання відповідають області деструктивного гідрування  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . При цьому титан вибірково гідрувався зі складу  $\text{Ti}_3\text{Al}$  до  $\text{TiH}_2$ , а також утворювалися фази  $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_2$  та  $\text{TiAl}_3$ .

Дослідження показали, що зразки композиційних матеріалів 75  $\text{TiH}_2 - 25 \text{TiAl}_3$  та 51  $\text{TiH}_2 - 49 \text{TiAl}$  мали відповідно питомі масові воднеємності 350 та 268 мл / г комп. Для порівняння: воднеємність прямого гідриду  $\text{Ti}_3\text{AlH}_{1,5}$  згідно з роботою Рудмана [11] складає 99 мл / г  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . Таким чином, ми одержали композиційні гідридотвірні

## Зберігання водню

матеріали  $75 \text{ TiH}_2 - 25 \text{ TiAl}_3$  та  $51 \text{ TiH}_2 - 49 \text{ TiAl}$  з підвищеною воднеємністю відповідно в 3,5 та 2,7 разів у порівнянні з гідридом  $\text{Ti}_3\text{AlH}_{1,5}$ .

Композити  $\text{TiH}_2 - \text{TiAl}$ ,  $\text{TiH}_2 - \text{TiAl} - \text{TiAl}_2 - \text{TiAl}_3$ , одержані після 2 та 4 годин деструктивного гідрування, не мали ознак руйнування. Мікроструктуру синтезованих композитів досліджували методом дифракційної електронної мікроскопії на мікроскопі JEM100CX1, який дозволяє одержати робоче збільшення до  $10^5$  і коректно визначити фазовий склад матеріалу, а також форму і розміри окремих фаз. Мікроструктуру композиту, одержаного після 4 годин деструктивного гідрування, досліджували методом дифракційної електронної мікроскопії (рис 5).

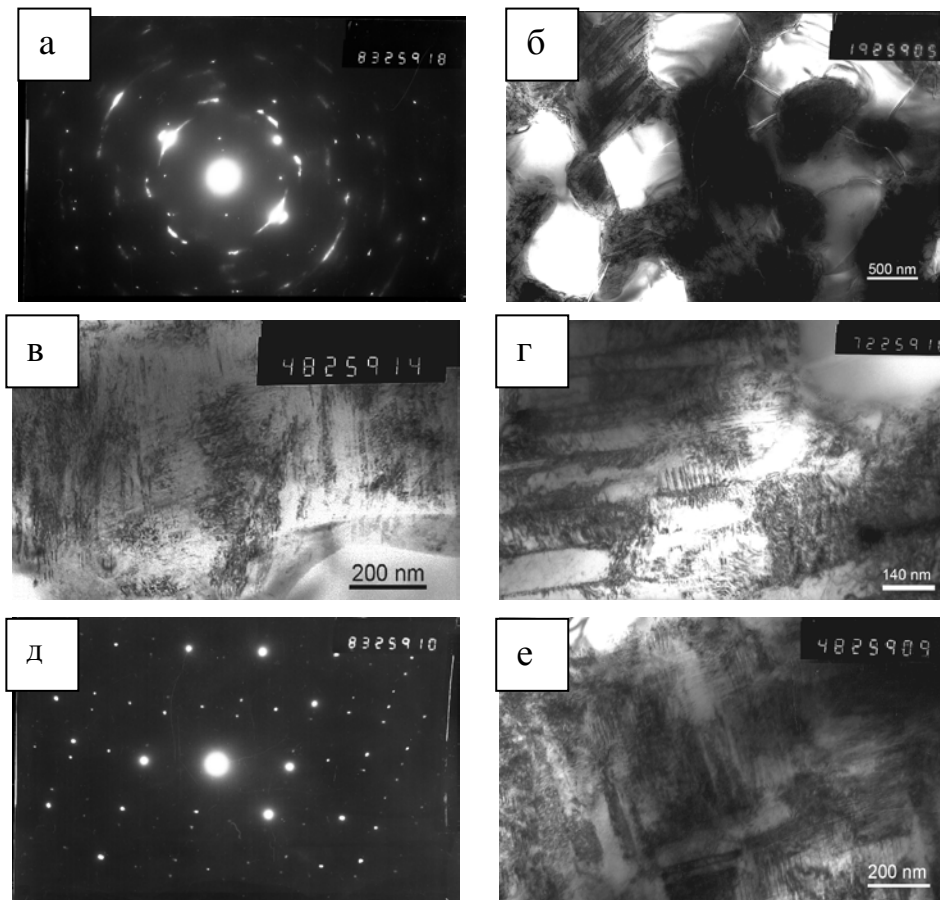


Рис. 5. Електронна дифракція та мікроскопічне зображення композиту  $((\alpha\text{-Ti-H}_x) - (\beta\text{-Ti-H}_y) - \text{TiH}_{1,9}(\text{гцк}) - \text{TiH}_2(\text{тетраг.})) - (\text{Ti}_3\text{Al} - \text{TiAl} - \text{TiAl}_2)$ , одержаного в процесі деструктивного гідрування  $\text{Ti}_3\text{Al}$ : а, б – композит  $((\alpha\text{-Ti-H}_x) - (\beta\text{-Ti-H}_y) - \text{TiH}_{1,9}(\text{гцк}) - \text{TiH}_2(\text{тетраг.})) - (\text{Ti}_3\text{Al} - \text{TiAl} - \text{TiAl}_2)$ ; в, г - композиційна матриця  $(\text{Ti}_3\text{Al-TiAl-TiAl}_2)$ ; д, е - композиційне включення  $((\alpha\text{-Ti-H}_x) - (\beta\text{-Ti-H}_y) - \text{TiH}_{1,9}(\text{гцк}) - \text{TiH}_2(\text{тетраг.}))$

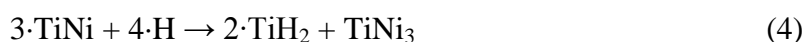
Встановлено, що композит  $\text{TiH}_2 - \text{TiAl} - \text{TiAl}_2 - \text{TiAl}_3$  складається з безперервної щільної матриці фазового складу  $(\text{TiAl} - \text{TiAl}_2 - \text{TiAl}_3)$  та розміщених в ній сферичних включень  $\text{TiH}_x$  розміром близько 500 нм. Матриця має шарувату структуру з шириною шару від 70 до 170 нм, в якій розміщені інтерметалідні складові  $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_2$ ,  $\text{TiAl}_3$  з розмірами від одиниць нанометрів. Включення гідриду титану є також композиційними

## Зберігання водню

і складаються з ( $\alpha$ -Ti-H<sub>x</sub>), ( $\beta$ -Ti-H<sub>y</sub>), TiH<sub>1,9</sub>(гцк), TiH<sub>2</sub>(тетраг.), розташованих у двійниковій орієнтації. Ширина двійників – від одиниць нанометрів.

Композит TiH<sub>2</sub> – TiAl<sub>3</sub>, одержаний після 48 годин деструктивного гідрування, зруйнувався до стану дисперсного порошку. Це пов'язано з подальшим ростом включень гідриду титану при додатковому наводнюванні. Одержаний експериментальний результат підтверджує сформульований раніше висновок про вплив розміру гідридотвірного включення на стійкість матеріалу проти руйнування.

Неруйнівні композити TiH<sub>2</sub> – Ni<sub>3</sub>Ti та TiH<sub>2</sub> – Ni виготовляли шляхом деструктивного гідрування безпористих інтерметалідів TiNi з вмістом титану 42, 44 та 46 % мас., що відповідає області гомогенності інтерметаліду TiNi. Деструктивне гідрування TiNi відбувалось послідовно згідно реакцій:



Процес здійснювали за температур 523, 623, 773 К під тиском водню 1,5 МПа. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу, в процесі деструктивного гідрування TiNi титан виходив зі складу інтерметаліду і гідрувався до TiH<sub>2</sub>, а також в залежності від кількості поглинутого матеріалом водню утворювалися металевий нікель і/ або Ni<sub>3</sub>Ti.

Досліджували мікроструктуру композиту TiH<sub>2</sub> – Ni<sub>3</sub>Ti, синтезованого з пластини (15×8×3 мм) плавленого інтерметаліду TiNi в режимі деструктивного гідрування при температурі 773 К під тиском водню 1,5 МПа протягом 168 годин. Електронна дифракція та мікроскопічне зображення композиту та його складових приведені на рис. 6.

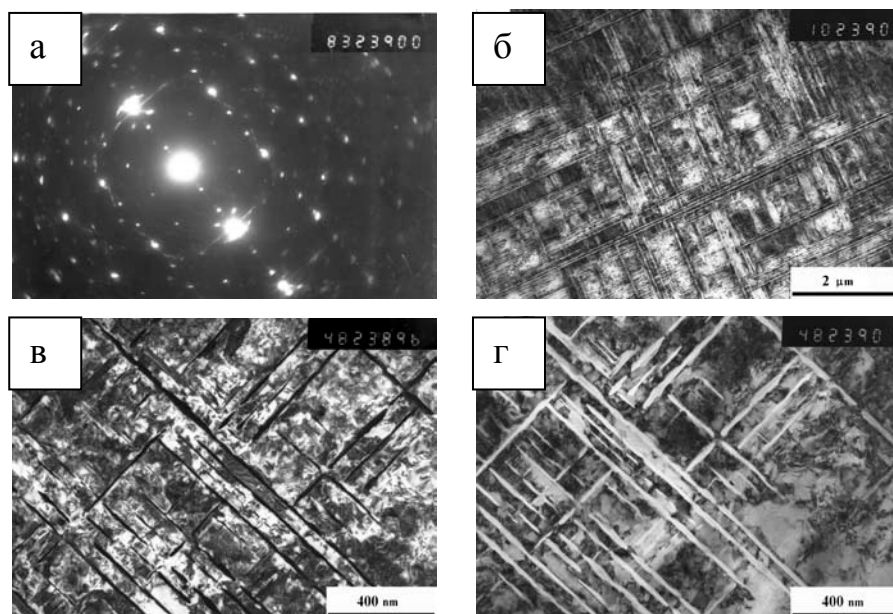


Рис. 6. Електронна дифракція (а) та мікроскопічне зображення композиту TiH<sub>2</sub> – Ni<sub>3</sub>Ti (б) і його складових: пластинчастої фази Ni<sub>3</sub>Ti (в), стержнеподібної фази TiH<sub>2</sub> (г)



## **Зберігання водню**

Зареєстровано об'ємно-модульовану структура, що являє собою чередування фаз, збіднених ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ) та збагачених ( $\text{TiH}_2$ ) на титан, на які розпадається вихідний інтерметалід  $\text{TiNi}$  в процесі деструктивного гідрування. Період модуляції – 55 нм. Одна з фаз (очевидно,  $\text{TiH}_2$ ) є кубічної структури і має стержнеподібний вигляд, причому товщина стержня варіює від 12 до 40 нм. Стержні розташовані у двійниковій орієнтації (рис. 2.20.) Простір між стержнями заповнений другою фазою пластинчастого вигляду, яка має гексагональну структуру (рис. 2.19). Це, ймовірно,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . Ширина пластинчастої фази знаходиться в межах від 18 до 48 нм.

В ході нагрівання вихідних зразків  $\text{TiNi}$  до температури деструктивного гідрування їх об'єм збільшився на 10 % внаслідок термопружного аустенітно - мартенситного перетворення, яке супроводжувався зміною форми і параметрів ґратки  $\text{TiNi}$  і не призвів до руйнування матеріалу. В процесі селективного гідрування титану до  $\text{TiH}_2$  його об'єм збільшився на 25 % за рахунок розширення кристалічної ґратки титану. Це об'ємне зростання титанових включень частково компенсувалось попереднім збільшенням об'єму  $\text{TiNi}$  під час аустенітно - мартенситного фазового перетворення.

Дослідження показали, що зразки розробленого матеріалу масових складів 42 Ti - 58 Ni, 44 Ti - 56 Ni і 46 Ti - 54 Ni мали питомі масові воднеємності відповідно 195, 206 і 217 мл  $\text{H}_2$  / г комп., а їх питомі об'ємні воднеємності склали відповідно 1248, 1300, 1351 мл  $\text{H}_2$  /  $\text{cm}^3$  комп. Для порівняння: масова і об'ємна воднеємності гідрида  $\text{TiNiH}$  складають відповідно 105 мл  $\text{H}_2$  / г  $\text{TiNi}$  і 676 мл  $\text{H}_2$  /  $\text{cm}^3$   $\text{TiNi}$ . Під час деструктивного гідрування до максимального воднепоглинання композиційні зразки збільшились в об'ємі на 8 % і не мали ознак руйнування (тріщин). Така стійкість  $\text{TiH}_2$  – Ni проти руйнування під час гідрування забезпечувалась тим, що включення гідрида титану не створювали руйнівних напружень в матриці.

Зразки  $\text{TiH}_2$  - Ni з масовим вмістом титану 38 і 50 % мас. в процесі деструктивного гідрування збільшились в об'ємі відповідно на 13,3 і 15,2 %, мали мережу тріщин, частково втратили міцність, тобто почали руйнуватися. Це пояснюється тим, що згідно діаграми стану Ti – Ni за межами області гомогенності інтерметаліду  $\text{TiNi}$  при концентрації титану меншій за 42 % мас. або більшій за 46 % мас. сплав, крім фази  $\text{TiNi}$ , містить також інтерметаліди  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  або  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , в яких аустенітно - мартенситні перетворення не відбуваються. Ці фази є баластними з точки зору компенсації об'ємного зростання титанових включень під час гідрування.

Таким чином, зразки  $\text{TiNi}$  з вмістом титану від 42 до 46 % мас. не руйнувались при наводнюванні, а продуктами реакцій були композити  $\text{TiH}_2$  – Ni ( $\text{TiNi}_3$ ), які мали підвищені масову і об'ємну воднеємності. Це досягається за рахунок збільшення

## **Зберігання водню**

воднеємності включень при заміні інтерметаліда на базовий гідридотвірний метал (титан), а також за рахунок формування безпористої структури композита.

\* \* \*

На основі одержаних результатів можна сформулювати наступні висновки.

Сформульовано основні принципи створення неруйнівних спечених композитів на основі інтерметалідів методом порошкової металургії:

- мінімізація дифузійної міжфазної взаємодії при спіканні і трансформація взаємодіючих систем у псевдоневаємодіючі досягається зменшенням міжфазної поверхні за рахунок збільшення розміру інтерметалідних включень;
- зниження руйнуючої дії інтерметалічного включення при гідруванні на пористу металеву матрицю досягається використанням пористих інтерметалідних гранул.

На основі цих принципів розроблено нову структуру композиту з пористими матрицею та інтерметалідними гранулами, а також способи її реалізації.

Виготовлено композиційні матеріали на основі TiFe з нікелевою та мідною матрицями та досліджено фізико-хімічні особливості взаємодії їх з воднем. Показано, що контактна поверхня інтерметалід - метал інтенсивно впливає на швидкість активації інтерметалідів. Швидкість гідрування-дегідрування композитів значно перевищує таку для порошкових сорбентів водню.

Способом взаємодія інтерметалідів  $Ti_3Al$  і  $TiNi$  з воднем в межах областей деструктивного гідрування синтезовано неруйнівні наноструктурні композиційні матеріали на основі гідриду титану. Вони мають підвищену воднеємність відносно вихідних інтерметалідів в середньому в 2-3 рази. Це забезпечується заміною інтерметаліду на базовий гідридотвірний метал та формуванням безпористої структури композиту. Підвищена стійкість композитів  $TiH_2 - TiAl$ ,  $TiH_2 - TiAl - TiAl_2 - TiAl_3$  проти руйнування пов'язана з утворенням дрібних включень  $TiH_2$ , які не створюють руйнівних напруг в матрицях композитів. Неруйнівність композитів 42  $TiH_2 - 58 Ni$ , 44  $TiH_2 - 56 Ni$  і 46  $TiH_2 - 54 Ni$  забезпечується компенсацією деформації гідрування попередньою деформацією термопружного аустенітно - мартенситного перетворення  $TiNi$ .

Композит  $TiH_2 - TiAl - TiAl_2 - TiAl_3$ , одержаний деструктивним гідруванням інтерметаліду  $Ti_3Al$ , має матричну структуру: в безперервній щільній матриці фазового складу ( $TiAl - TiAl_2 - TiAl_3$ ) розташовані сферичні включення  $TiH_x$ . В свою чергу матриця фазового складу  $TiAl - TiAl_2 - TiAl_3$  є шаруватою з шириною шару від 70 до 170 nm. Розмір інтерметалідних складових – від одиниць нанометрів. Включення мають

## **Зберігання водню**

фазовий складу ( $\alpha$ -Ti-H<sub>x</sub>)-(β-Ti-H<sub>y</sub>)-TiH<sub>1,9</sub>(гцк)-TiH<sub>2</sub>(тетраг.). В них окремі фази шириною від одиниць нанометрів розташовані у двійниковій орієнтації.

Структура композиту TiH<sub>2</sub> – Ni<sub>3</sub>Ti, одержаного деструктивним гідруванням інтерметаліду TiNi, являє собою чередування фаз, збіднених (Ni<sub>3</sub>Ti) та збагачених (TiH<sub>2</sub>) на титан. Гідрид титану кубічної структури має стержнеподібний вигляд, товщина стержня змінюється від 12 до 40 нм. Стержні розташовані у двійниковій орієнтації. Фаза Ni<sub>3</sub>Ti гексагональної структури має пластинчастий вигляд і заповнює простір між стержнями TiH<sub>2</sub>. Ширина пластинчастої фази змінюється від 18 до 48 нм..

### **Перелік посилань**

1. Ron M. Metal hydrides of improved heat transfer characteristics. In: Proc.1 Int.Soc.Energy Conf., State Line, Nev. 1976; 1:954-960.
2. Ron M., Elemelach M. Heat transfer characteristics of porous metallic matrix metal-hydrides. In: Proc. Int. Symp. Hydrides for energy storage. 14-19 August 1977. Geilo, Norway. 1978. p 417-431.
3. Заявка ЕПВ. Окатыши из образующих гидриды металлов. Публ. 1.12.83.
4. Tuscher E., Eder O., Weinzierl P. A chemical compressor on compacted metal hydrides. In: Proc. Int. Symp. Metal hydrogen systems. 13-15 April 1981. Miami Beach, Florida. 1982. p 675-680.
5. Заявка 3 144 913 ФРГ. Способ прессования хрупких грубозернистых порошков металлических сплавов в деформируемые прессовки и его применение для гидридных накопителей. Публ. 19.05.83.
6. Заявка 61-199041. Изделие из сплава-аккумулятора водорода и способ его получения. Публ. 3.09.86.
7. Josephy J., Eisenberg Y., Perez S. et.al. Hydrogen and thermal yields of porous and metal matrix hydride compacts of MmNi<sub>4,15</sub>Fe<sub>0,85</sub>H. J Less-Common Metals 1984;104: 297-305.
8. Pick M.A. The kinetics of hydrogen absorption-desorption by metals // Metal Hydrides. Proc. NATO Adv. Study Inst., Rhooles, 17-27 June, 1980, New York: London.1981; 89: 63-70.
9. Заявка 0103736 ЕРВ. Способ нанесения покрытий из палладия на элементы для аккумуляции водовода. Публ. 28.03.84.
10. Патент України № 71816. Спосіб одержання композиційного гідридоутворюючого матеріалу. Публ. 15.09.2006.
11. Rudman P.S., Reilly J.J., Wiswall R.H. The Formation of Metastable Hydrides Ti<sub>0,75</sub>Al<sub>0,25</sub>H<sub>x</sub> with x<1,5. J Less-Common Metals 1978; 58: 231-240.

## **2.9. ЗАКОНОМІРНОСТІ ВОДНЕВОГО РОЗТРИСКУВАННЯ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ ВМНІ СТАЛЕЙ**

Обмеженість світових запасів нафти і природного газу, значні коливання їх ціни та зростаючі екологічні проблеми зумовлюють перехід світової економіки на новий енергоносій – водень, при згорянні якого утворюється лише вода. Більше 50 країн світу мають чи запланували національні програми переходу до водневої економіки. Так США планують до 2020 р. замінити воднем половину нафти, яку використовують [1], Японія – до 2030 р. довести випуск водневих автомобілів до 15 млн. одиниць [2]. В Європі сподіваються, що перехід до водневої економіки призведе до зниження викиду вуглекислого газу на 50-60% вже до 2050 р. [3]. Діючі зразки водневих автомобілів випустили практично всі провідні автокорпорації, а “Honda Motor Corporation” в 2009 р. вже започаткувала їх промисловий випуск.

Розвиток водневої енергетики тісно пов'язаний з використанням наукоємної техніки і технологій. Тисячі вчених та інженерів, сотні спеціальних лабораторій активно розробляють пов'язані з цим питання. Так, в 2008 р. вже нараховувалось 25 Національних водневих асоціацій, було розгорнуто 70 відповідних проектів у всьому світі, відбулися 25 Міжнародних заходів [4]. Розглядаються питання виробництва та використання водню, розвиток паливних комірок, проблеми безпеки і екології, економічні аспекти та інше. Та на ряду з цим, особливу увагу приділяють такому важливому питанню як зберігання і транспортування водню, оскільки інфраструктура транспортування і перекачування, як і системи зберігання, є ключовими ланками воднево-енергетичного комплексу [2, 4, 5]. Україна має багатий досвід транспортування і зберігання природного газу. Цей досвід необхідно використовувати при вирішенні проблем водневої енергетики.

### **Водневе розтріскування зварних з'єднань ВМНЛ сталей**

На даний момент при виготовленні труб великого діаметру, газосховищ та інших конструкцій для накопичення, зберігання і транспортування газу використовують високоміцні низьколеговані (ВМНЛ) сталі [6, 7]. Проблема полягає в тому, що водень спричиняє деградуєчий вплив на структуру і властивості цих сталей та зварних з'єднань, що суттєво збільшує їх схильність до крихкого руйнування. Це питання вкрай актуальне не лише в ході експлуатації конструкцій у водневих середовищах, але ще й на стадії виготовлення внаслідок небезпеки виникнення індукованих воднем холодних тріщин (ІВХТ) [8]. Для рішення цих проблем необхідно розвивати наукові основи і детальне вивчення поведінки водню в зварних з'єднаннях ВМНЛ сталей, його взаємодії з різними елементами структури металу шва і зони термічного впливу (ЗТВ), досліджувати характерні для процесу зварювання закономірності зумовленого воднем крихкого руйнування.

Наряду з багатьма лабораторіями світу, в ІЕЗ ім. Є.О. Патона протягом останніх десятиліть виконуються дослідження впливу водню на властивості сталей і зварних з'єднань, а також утворення ІВХТ [9]. Ключовим моментом у дослідженнях з цієї проблеми є з'ясування фізичної суті процесів на кожній із стадій, що контролюють холодне розтріскування: процеси в джерелі водню, реакції в дуговому проміжку; взаємодія з розплавленим металом; перенесення водню в зварному з'єднанні; зародження і розвиток холодних тріщин. На підставі вивчення цих процесів створені зварювальні матеріали, що забезпечують низький рівень водню [10]. Розроблено методи визначення вмісту дифузійного водню в металі шва [11, 12], які були покладені в основу міжнародних стандартів AWS A4.3-86 і JIS Z3118-1986 [13]. Досліджено кінетику розподілу водню в зварних з'єднаннях, вплив умов деформування і пасток на характер масопереносу водню [14, 15]. Розвиваються методи управління поведінкою водню в зварному з'єднанні за допомогою енергетичних пасток, які дозволяють перерозподілити водень між дифузійним і залишковим, уповільнити його масоперенос з металу шва в ЗТВ [16, 17]. Розроблено методики оцінки стійкості матеріалу до водневого окрихчення [18]. Запропоновано гіпотезу і розроблено фізичну та математичну моделі водневого окрихчення сталей і зварних швів, що базуються на сучасних уявленнях металофізики про механізм крихкого руйнування сталей [9, 19, 20].

Таке доскональне вивчення процесів на кожному етапі дозволить максимально знизити ризик водневого розтріскування.

### **Фактори, що зумовлюють ІВХТ**

Найбільш характерними особливостями ІВХТ є наступні: чутливість до цього виду розтріскування залежить від структури металу; формування тріщин залежить від концентрації водню в металі шва; нормальна температура є найбільш сприятливою для розтріскування; тріщиноутворення залежить від внутрішніх напружень в зварному з'єднанні і їх вплив значно зростає за наявності концентраторів; розтріскування збільшується при зменшенні швидкості деформації. Таким чином, до основних факторів, що зумовлюють ІВХТ, належать: структура металу, розчинений в металі водень, загальні напруження, швидкість деформації і температура металу. А розтріскування відбувається лише за умови одночасної дії цих п'яти факторів. Вилучення принаймні одного з них попереджує даний вид руйнування. Виходячи з цього, ІВХТ зварних з'єднань є проявом загального фізичного явища – окрихчення заліза та його сплавів розчиненим воднем в специфічних умовах термічного циклу зварювання, і згідно класифікації [21] відноситься до шостого виду другого роду: оборотна воднева крихкість (ОВК), зумовлена дифузійним воднем. Тому за основу механізму ІВХТ прийнято відповідну модель ОВК, розроблену в ІЕЗ ім. Є.О. Патона [9].

### **Модель ОВК, розроблена на основі концепції мікросколу**

Очевидно, що для з'ясування ролі водню в механізмі крихкого розтріскування зварних з'єднань необхідні адекватні уявлення про процес руйнування металу за відсутності водню.

Проблеми міцності і руйнування металу відносяться до області фізики твердого тіла, металофізики і механіки руйнування. Однак застосовувати для цих цілей теоретичних методів фізики твердого тіла досить складно внаслідок недосконалості описання таких складних систем, як метали. В рамках класичної механіки руйнування, основи якої були закладені Гріффітсом, успішно вирішуються задачі квазікрихкого руйнування матеріалів, визначення їх тріщиностійкості і розрахунки міцності металічних конструкцій. Однак механіка руйнування, що базується на постулатах про пружний континуум і про наявність в металі готової тріщини до початку деформації, не дає відповіді на питання про те, яким чином в металі досягається певний рівень його тріщиностійкості та яка роль структурного стану металу в процесі руйнування.

На відміну від цього, металофізикам в останні роки вдалося розвинути й експериментально обґрунтувати нові уявлення про механізм зародження руйнування в

## ***Зберігання водню***

залізі і сталях з ОЦК-решіткою з урахуванням їх реального структурного стану [22, 23]. У рамках цих уявлень в якості критичної стадії руйнування розглядається не втрата стійкості мікро- або макротріщини, як це передбачається в традиційних підходах, а перехід до гріффітсовського зростання внутрізеренних зародкових субмікротріщин, які утворюються в локальному полі дислокаційних ансамблів, що виникають у процесі пластичної деформації. До макроруйнування призводить не будь-яка утворена субмікротріщина, а лише та, яка в сумарному полі, створеному дислокаційним скупченням і зовнішніми напруженнями, втрачає стійкість у момент свого утворення. Необхідна для цього енергія пружної деформації накопичується в об'ємі металу до моменту втрати стійкості субмікротріщини. Крім внутрізеренних тріщин, можливо також поява перших тріщин усередині частинок другої фази або крихких включень, які руйнуються раніше, ніж утворюються досить потужні дислокаційні скупчення в матриці.

Розчинений в об'ємі металу водень здійснює окрихчуючий вплив на даний механізм руйнування наступним чином. При пластичній деформації рухомі дислокації захоплюють за собою частину розчиненого в металі водню. Таким чином, в процесі зародження субмікротріщини водень надходить безпосередньо в об'єм новоутвореної порожнини мікроскопічних розмірів. Привнесений дислокаціями і/або сконцентрований у перешкод водень, будучи поверхнево-активним елементом, перш за все хемосорбується на ювенільних поверхнях субмікротріщини у вигляді негативних іонів H<sup>-</sup> [19]. Такий шар негативних іонів знижує щільність вільних електронів поблизу поверхні, що викликає зміну співвідношення складових енергій системи «дислокаційне скупчення - субмікротріщина». Зумовлене цим зниження поверхневої енергії полегшує подолання тріщиною потенційного бар'єру, що перешкоджає її розвитку. Тому перехід субмікротріщини в нестабільний стан автокаталітичного поширення стає можливим при меншому рівні нормального зовнішнього та/або внутрішнього напруження, ніж за відсутності водню. Такий ефект окрихчення здатні створювати невеликі кількості атомів водню, достатні для заповнення моноатомного шару на поверхні новоутвореної тріщини.

Представлена модель описує механізм ОВК на атомному рівні, базується на результатах прямих експериментів, дозволяє пояснити основні експериментально встановлені закономірності холодного розтріскування і служить основою для фізичного та математичного моделювання.

В останні роки передові світові дослідження з питань водневого окрихчення сталей були спрямовані на з'ясування особливостей взаємодії водню з різними елементами структури і насамперед з дислокаціями, оскільки еволюція дислокаційної

структури є ключовою ланкою процесу руйнування.

Так, згідно [24] воднева хмара навколо дислокацій здатна екранувати їх від зовнішніх напружень і тим самим підвищити рухливість. Тобто водень локально збільшує пластичність металу. Завдяки екрануванню, крайові дислокації одного знака, за інших рівних умов, розташовуються ближче одна до одної та легше поєднуються в мікродефекти у наводненому металі в порівнянні з ненаводненим. Існування явища водневої локалізації пластичності та підвищення рухливості дислокацій експериментально підтверджене [24]. Однак запропонований механізм стосується лише взаємодії двох окремих дислокацій і не розглядає утворення мікродефектів за участю водню.

Враховуючи вищевикладене, в даній роботі запропонована вдосконалена математична модель утворення та розвитку субмікротріщини в зерні металу за дислокаційним механізмом, що враховує також вплив ефекту водневої локалізації пластичності на процес руйнування металу. Досліджується також питання взаємодії водню з елементами структури в загальному вигляді, коли структурні складові розглядаються в якості енергетичних пасток – області металу, в яких атоми водню мають нижчу вільну (потенційну) енергію в порівнянні з нормальними його позиціями в решітці.

### **Вплив водню на властивості крайових дислокацій**

#### ***Ефект водневої локалізації пластичності на прикладі взаємодії двох крайових дислокацій в наводненому металі***

Крайова дислокація є порушенням ідеальної кристалічної решітки металу. У результаті навколо її з'являється поле напружень. За допомогою цього поля дислокації взаємодіють одна з одною та з атомами домішок (у тому числі з атомами водню). Для потенціалу  $u_D$  пружної взаємодії атома водню з нерухомою крайовою дислокацією Коттреллом був отриманий вираз [21, 25]:

$$u_D = -\frac{A \cdot y}{x^2 + y^2}. \quad (1)$$

Константу  $A$  прийнято оцінювати з рівняння  $A = E \cdot b$ , де  $b$  – модуль вектора Бюргерса,  $E$  – середня енергія взаємодії атома водню з крайовою дислокацією, значення якої встановлюється експериментально (величина  $E$  по різним даним коливається в межах 0,1÷0,6 еВ). Наведене рівняння (1) справедливе на деякій відстані від ядра дислокації, оскільки в ядрі та навколо нього виникає велика кількість



## Зберігання водню

невизначеностей із-за зміни пружних констант матеріалу та розбіжностей при визначенні істинної міцності. Для будь-якого потенціального поля справедливе рівняння  $\vec{F} = -\text{grad}(U)$ . Тому з рівняння (1) можна отримати компоненти  $f_x$  та  $f_y$  сили взаємодії крайової дислокації з атомами водню вздовж осей X та Y відповідно:

$$f_x = -\frac{\partial u_D}{\partial x} = -\frac{A \cdot 2xy}{(x^2 + y^2)^2}, \quad f_y = -\frac{\partial u_D}{\partial y} = \frac{A \cdot (x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}. \quad (2)$$

Якщо для розрахунку концентрації водню використовувати статистику Больцмана, біля ядра дислокації отримана функція буде невизначеною. Для того щоб цьому запобігти покладемо, що в кристалічній решітці на один атом заліза може припадати не більше одного атому водню. Отже для визначення концентрації атомів водню поблизу крайової дислокації зручним виявляється розподіл Фермі-Дірака:

$$C = \frac{C_0 \cdot f_U}{1 - C_0 + C_0 \cdot f_U}, \quad (3)$$

де  $C_0$  – відношення концентрації дифузійного водню до максимально можливої,  $f_U = \exp(-u_D/kT)$ ,  $T$  – температура метала,  $k$  – константа Больцмана. При використанні рівняння (3) концентрація  $C$  буде завжди обмежена. Інтегруючи рівняння (3), отримаємо кількість водню  $N$ , що втримується одиничним відрізком крайової дислокації.

Нехай дві крайові дислокації знаходяться на деякій відстані  $h$ . Для розрахунку концентраційного поля водню навколо такої пари дислокацій замість виразу (1) необхідно використовувати рівняння для результуючого потенціалу  $U_{2dis}$  взаємодії водню та дислокацій:

$$U_{2dis} = -\left( \frac{A \cdot y}{x^2 + y^2} + \frac{A \cdot y}{(x-h)^2 + y^2} \right), \quad (4)$$

Загальна кількість водню, що утримують обидві дислокації, суттєво зростає коли відстань між ними менша за  $5h \leq 5 \cdot b$ . На рис. 1 (а) зображене поле концентрації водню навколо окремої крайової дислокації, а на рис. 1 (б) – навколо двох дислокацій, що розташовані на відстані  $5 \cdot b$  одна від одної. Температура метала дорівнює 300 К, концентрація дифузійного водню становила  $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ .

## Зберігання водню

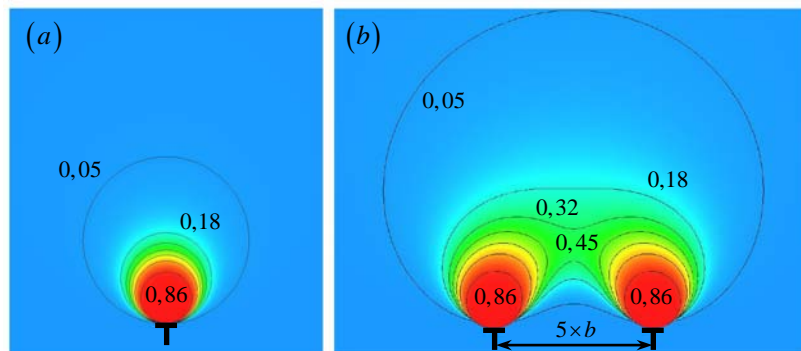


Рис. 1. Поле концентрації водню; (а) – навколо окремої крайової дислокації; (б) – навколо двох дислокацій, що розташовані на відстані  $h = 5 \cdot b$  одна від одної

Згідно [25, 26] у не наводненому металі компоненти сили взаємодії двох паралельних крайових дислокацій (лінія дислокацій перпендикулярна плоскості ХУ), одна з яких знаходиться в точці  $(x, y)$ , а інша – в точці  $(0, 0)$ , дорівнює:

$$F_x = b^2 B \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \quad F_y = b^2 B \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \quad B = \frac{G}{2\pi(1-\nu)}, \quad (5)$$

де  $G$  – модуль зсуву;  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона. В моделях, що розглядають утворення мікроефекту в металі за дислокаційним механізмом, найчастіше розглядається випадок, коли всі дислокації знаходяться в одній площині ковзання. Сила взаємодії двох крайових дислокацій в цьому випадку дорівнює:

$$F_x = b^2 B / h, \quad (6)$$

де  $h$  – відстань між дислокаціями. Додаткову силу  $F_H$ , що виникає завдяки взаємодії крайової дислокації з атмосферою Коттрелла, можна розрахувати, використовуючи рівняння (2), (3) та (4):

$$F_H = \iint_G \frac{2}{b^2} f_x \cdot C dx dy = \iint_G \frac{4A(x-h)y}{b^2((x-h)^2 + y^2)^2} \cdot \frac{\exp(-U_{2dis}/kT)}{1 - C_0 + C_0 \exp(-U_{2dis}/kT)} dx dy, \quad (7)$$

де  $F_H$  – сила на одиницю довжини дислокацій,  $G$  – область, яку займають обидві хмари водню. Результуюча сила  $F_{RES}$  взаємодії двох дислокацій з врахуванням впливу водню дорівнює:

$$F_{RES} = F_x - F_H \quad (8)$$

### *Модель переносу водню рухомою крайовою дислокацією*

Важливою частиною моделі водневої крихкості ВМНЛ сталей є математична модель переносу водню рухомою крайовою дислокацією. Ця модель переносу водню дозволяє установити зв'язок між швидкістю пластичної деформації та падінням крихкості

## **Зберігання водню**

міцності сталі, який спостерігається в експериментах. Запропонована модель переносу водню рухомою крайовою дислокацією заснована на мікроскопічній теорії дифузії міжвузлових атомів в кристалічній решітці твердого тіла. Використовуючи рівняння, яке описує імовірність переходу міжвузлового атома водню в певну сусідню міжвузловину та враховує взаємодію атомів водню один з одним і з дислокацією, в роботі [27] було отримано систему рівнянь, яка описує перенос водню рухомою крайовою дислокацією:

$$\begin{cases} j_x = -D \left[ \frac{\partial u_D}{\partial x} p(1-p) + \frac{\partial p}{\partial x} \right] + V_0 \cdot p, \\ j_y = -D \left[ \frac{\partial u_D}{\partial y} p(1-p) + \frac{\partial p}{\partial y} \right], \\ \frac{\partial(j_x)}{\partial x} + \frac{\partial(j_y)}{\partial y} = 0, \end{cases} \quad (9)$$

де  $j_x$  й  $j_y$  – потік водню уздовж осі X і Y відповідно,  $D$  – коефіцієнт дифузії водню в металі,  $V_0$  – швидкість руху крайової дислокації,  $p$  – концентрація водню, віднесена до числа міжвузловин:  $p = C/C_M$  ( $C_M$  – кількість міжвузловин в одиниці об'єму,  $C$  – кількість міжвузловин в одиниці об'єму, в яких знаходиться водень); умови на нескінченності при  $(x^2 + y^2) \rightarrow \infty$ :  $p = p_0 = C_0/C_M$ ;  $j_x = V_0 \cdot C_0/C_M = V_0 p_0$  й  $j_y = 0$ .

### **Математична модель утворення та розвитку субмікротріщини за дислокаційним механізмом**

Запропонована нижче математична модель утворення та розвитку субмікротріщини в зерні металу за дислокаційним механізмом є спробою врахувати вплив ефекту водневої локалізації пластичності на процес руйнування металу. Модель процесу ґрунтується на тому, що водень зосереджений навколо дислокацій та зародка субмікротріщини зменшує їх пружну енергію. Вивільнена таким чином енергія іде на зростання субмікротріщини та руйнування зерна.

Енергія системи «плоске скупчення крайових дислокацій – субмікротріщина» визначається сімома додатками:  $W = W_L + W_d + W_\gamma - W_\sigma - W_H$ ,  $W_L$  – енергія субмікротріщини, яка розглядається як наддислокація;  $W_d$  – енергія дислокацій, що не ввійшли в тріщину;  $W_\gamma$  – енергія необхідна для утворення вільної поверхні субмікротріщини;  $W_\sigma$  – пружна енергія, яка вивільнилась внаслідок зростання субмікротріщини;  $W_H$  – пружна енергія, яка вивільнилась внаслідок концентрації водню навколо дислокацій та вершини субмікротріщини.

## Зберігання водню

Якщо атом водню знаходиться біля крайової дислокації, між цим атомом та дислокацією виникає зв'язок завдяки полю напружень, яке створює навколо себе дислокація. Енергію зв'язку  $u_D$  між атомом водню та крайовою дислокацією можна розрахувати використовуючи рівняння (1). З закону збереження енергії випливає, що скільки енергії пішло на зв'язок «атом водню – крайова дислокація», стільки ж енергії повинно втратити поле напружень дислокації. Звідси знаходимо рівняння для  $W_H$ :

$$W_H = \iint U_L C_L dx dy + (N - n) \iint u_D c_d dx dy \quad (10)$$

де  $U_L$  – енергія зв'язку між атомом водню та полем напружень, яке створює субмікротріщина;  $C_L$  – концентрація водню навколо субмікротріщини;  $N$  – загальна кількість крайових дислокацій в плоскому скупченні;  $n$  – кількість дислокацій, які утворили субмікротріщину;  $c_d$  – концентрація водню навколо крайової дислокації. Значення  $C_L$  та  $c_d$  знаходяться з використанням статистики Фермі-Дірака [21, 27].

В моделі розглянуто найпростіший випадок пружного стану металу – одновісний розтяг. При одновісному розтягу найбільш сприятливі умови для утворення субмікротріщини виникають у площині під кутом в  $45^\circ$  з віссю зразка там, де дотичні напруження максимальні. Згідно з уявленнями континуальної теорії дислокацій, сумарна енергія системи "плоске скупчення крайових дислокацій – субмікротріщина", що припадає на одиницю довжини дислокаційної лінії ковзання, рівна:

$$W = \frac{(nb)^2 G}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{4d}{L} + \frac{(N-n)^2 b^2 G}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{4\pi\sqrt{e}(1-\nu)d}{(N-n)Gb} \tau_{eff} + 2\gamma L - \frac{\pi(1-\nu)L^2}{8G} \cdot \sigma^2 - \iint U_L C_L dx dy - (N-n) \iint u_D c_d dx dy. \quad (11)$$

де  $d$  – розмір зерна металу;  $\tau_{eff}$  – ефективне дотичне напруження;  $L$  – довжина субмікротріщини;  $\gamma$  – питома поверхнева енергія металу;  $\sigma$  – величини одновісного розтягу.

### Результати розрахунків та їх обговорення

При розрахунках використовувалися типові для ВМНЛ сталей значення характеристик металу:  $G = 80$  ГПа,  $\nu = 0,25$ ,  $b = 2,56 \cdot 10^{-10}$  м. Середню енергію  $E$  взаємодії атома водню з крайовою дислокацією вважали рівною 0,5 еВ. Температура металу змінювалася в межах 200-400 К, концентрація дифузійного водню – в межах  $0 \div 10 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ .

## Зберігання водню

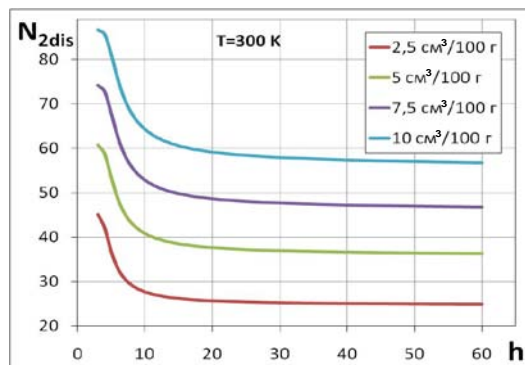


Рис. 2. Кількість атомів водню  $N_{2dis}$ , що утримується обома дислокаціями, в залежності від відстані  $h$  між ними при різних концентраціях дифузійного водню  $C_0$ , температура металу  $T=300\text{ К}$

На рис. 2 наведені графіки залежності кількості атомів водню  $N_{2dis}$ , яку утримують обидві дислокації, в залежності від відстані  $h$  між ними. Відстань між крайовими дислокаціями змінювалася від  $60 \cdot b$  до  $3 \cdot b$ , оскільки згідно роботи [28] дві крайові дислокації, відстань між якими менше або дорівнює  $5 \cdot b$ , можуть злитися за рахунок теплових флуктуацій і створити зародок субмікротріщини. Розрахунки проведені для різних концентрацій дифузійного водню в залізі. З отриманих даних видно, що кількість водню на обох дислокаціях починає різко зростати, коли вони наближуються на відстань  $10-15b$ . При більших відстанях присутність першої дислокації не впливає на водневу хмару другої, і навпаки. Це свідчить про те, що лише з відстані  $15b$  пружні поля однієї дислокації починають суттєво впливати на водневу хмару іншої та змінюють загальну спроможність обох дислокацій до втримання водню. Як буде показано нижче, при подальшому наближенні, наявність хмар водню істотно починає впливати на властивості дислокацій. Наявність відстані у  $15b$  між дислокаціями можлива в голові скупчення та при умові досить великому навантаженні, коли механічне напруження в металі буде хоча б трохи вище за границю плинності.

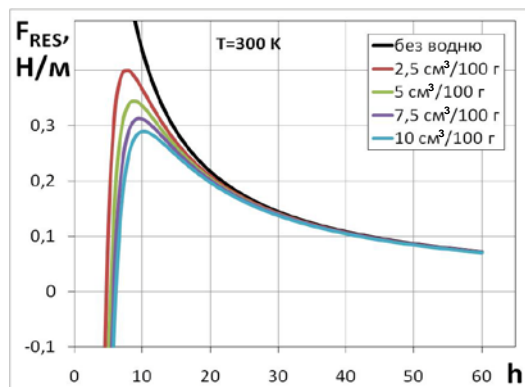


Рис. 3. Залежність між результуючою силою  $F_{RES}$  взаємодії двох дислокацій та відстанню  $h$  між ними для різних концентрацій дифузійного водню  $C_0$ , температура металу  $T=300\text{ К}$

## Зберігання водню

На рис. 3 представлені дані розрахунків залежності між результуючою силою взаємодії двох дислокацій  $F_{RES}$  та відстанню між ними при різних концентраціях дифузійного водню в залізі (температура метала дорівнює  $T=300\text{K}$ ). Для метала, який не містить водень (фіолетова крива), сила відштовхування зростає обернено пропорційно відстані між крайовими дислокаціями. При  $h \rightarrow 0$  значення сили  $F_{RES}$  наближується до нескінченності. На відміну від цього, для наводненого метала результуюча сила відштовхування має максимальне значення. Це пояснюється тим, що при порівняно невеликих відстанях між крайовими дислокаціями велике значення починає відігравати наявність навколо них атмосфери Коттрелла. Наявність атмосфери Коттрелла значно зменшує результуючу силу відштовхування  $F_{RES}$  між дислокаціями. Тобто виникає локалізація пластичності в залізі під дією водню. Свого найбільшого значення сила  $F_{RES}$  досягає, коли відстань між дислокаціями дорівнює  $h_c = 8 \div 10 b$ . Після цього значення  $F_{RES}$  починає зменшуватися під дією хмар водню, що, так би мовити, стягують дислокації. Отже, якщо в наводненому металі, в якому  $C_o = 2,5 \div 10 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ , змусити крайові дислокації наблизитися одну до одної на відстань  $h_c = 8 \div 10 b$ , то далі вони вже самостійно зіллються та утворять зародок субмікротріщини. Така поведінка дислокації у не наводненому залізі неможлива і характерна лише для наводненого метала. Як вже було сказано, вище цей ефект називають водневою локалізацією пластичності. Даний ефект має принциповий характер оскільки може привести до значного погіршення механічних характеристик. З проведених розрахунків випливає, що ефект водневої локалізацією пластичності виникає лише коли крайові дислокації наближаються на досить невелику відстань порядку десяти періодів кристалічної решітки. Тому цей ефект має найбільший вплив при зародженні мікродфектів із дислокаційних скупчень та при сильній пластичній деформації, коли середня щільність дислокацій суттєво збільшується, що призводить до зростання локальної щільності дислокацій.

На основі математичної моделі утворення та розвитку субмікротріщини за дислокаційним механізмом було створено комп'ютерну програму та проведені розрахунки. В результаті обчислювального експерименту показано, що викликана воднем локалізація пластичності метала істотно знижує величину напруження, яку необхідно прикласти для того, щоб зруйнувати зерно (рис. 4).

## Зберігання водню

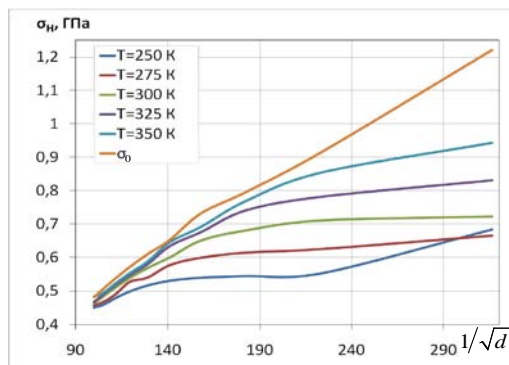


Рис. 4. Залежність між напруженням руйнування зерна  $\sigma_H$  наводненого металу та розміром зерна  $d$  (мкм) в координатах Холла-Петча;  $\sigma_0$  – напруга руйнування зерна заліза, яке не містить водень

Експериментально встановлено, що для металу, який не містить водень, залежність між напруженням руйнування та розміром зерна в координатах Холла-Петча є прямою лінією [23]. Видно, що розрахунки теж дають пряму лінію для ненаводненого металу (рис. 4, крива  $\sigma_0$ ), що підтверджує слушність запропонованої математичної моделі. В той самий час, для наводненого металу залежність видозмінюється. З розрахунків добре видно, як зі зниженням температури наводненого металу крива залежності між напруженням руйнування все більше відхиляється від прямої лінії. Це узгоджується з експериментальними даними, які стосуються залежності між температурою металу та його схильністю до водневої крихкості. Отже, змінюючи властивості крайових дислокацій та їх скупчень, водень змінює характеристики металу на макрорівні.

Викликана воднем локалізація пластичності металу істотно знижує величину напруження, яку необхідно прикласти для того, щоб зруйнувати зерно. В деяких випадках падіння міцності металу може сягати 40-50% (рис. 5) за допомогою розрахунків встановлено, що за інших рівних умов зменшення зерна металу веде до збільшення ступеня водневої крихкості металу, хоча абсолютна величина напруження руйнування наводненого металу зростає зі зменшенням зерна (рис.5, крива  $\sigma_H$ ).

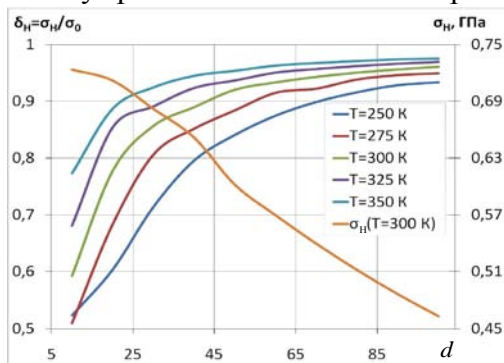


Рис. 5. Залежність ступеня окрихчення  $\delta_H$  заліза воднем від розміру зерна  $d$  (мкм) металу для різних температур  $T$ ;  $\sigma_H$  – напруга руйнування зерна заліза, яке містить водень

## Зберігання водню

Можна зробити висновок, що збільшення міцності сталі за рахунок зменшення зерна металу є доцільним лише до деякої межі, котра залежить як від кількості водню так і від чутливості сталі до ОВК при даних умовах.

### Пастки водню в металі

Під пастками водню маються на увазі будь-які недосконалості кристалічної решітки (вакансії, дислокації, границі зерен, включення і т.д.) енергія взаємодії яких з воднем більша ніж з ідеальною решіткою. Для більш повного опису взаємодії водню з пастками крім енергії зв'язку необхідно враховувати кінетичні характеристики [29].

Рівняння дифузії з урахуванням кінетики розподілу водню між пастками і кристалічною решіткою металу має вигляд [29]:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \alpha N_T \frac{\partial \theta_T}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{J} \quad (12)$$

де  $C_L$  - концентрація дифузійного водню;  $C_T = \alpha \theta_T N_T$  - концентрація водню в пастках;  $\theta_T = n_T / N_T$  - заселеність пасток,  $n_T$  - кількість атомів водню, що знаходиться у пастках, в  $1 \text{ м}^3$  металу;  $N_T$  - кількість пасток водню, що містяться в  $1 \text{ м}^3$  металу;  $\alpha$  - постійний множник. Рівняння, що описує кінетику взаємодії водню з пастками, має вигляд [29]:

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = k \theta_L (1 - \theta_T) - p \theta_T \quad (13)$$

де  $\theta_L$  - заселеність міжвузлів решітки;  $p$  і  $k$  - середні ймовірності того, що водень відповідно покине оборотну пастку або потрапить у неї в одиницю часу. Ці вірогідності можуть бути записані таким чином [29]:

$$p = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_B + E_L}{RT}\right); \quad k = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_L}{RT}\right)$$

де  $\nu_0$  - константа;  $E_B$  - енергія зв'язку водню з пасткою;  $E_L$  - енергія зв'язку водню з матрицею.

В роботі [30] викладена експериментальна методика визначення енергії зв'язку водню з пастками. Вважається, що кінетика видалення водню з пасток описується рівнянням:

$$\frac{d\theta_T}{dt} = p_0 (\theta_T)^n \exp\left(-\frac{E_B}{RT}\right) \quad (14)$$

де  $p_0$  - константа;  $n$  - ступінь реакції. Фактично при  $n=1$  це рівняння збігається з другим членом в рівнянні (13).

Таким чином, з урахуванням роботи [30] рівняння (13) можна узагальнити,



## Зберігання водню

ввівши в нього ступінь реакції  $n$  :

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = k^n \theta_L^n (1 - \theta_T)^n - p^n \theta_T^n (1 - \theta_L)^n \quad (15)$$

Рівняння (15) описує кінетику взаємодії водню з пастками в загальному вигляді. При цьому в умовах рівноваги ( $\partial \theta_T / \partial t = 0$ ) це рівняння переходить в статистику Фермі Дірака [29].

Енергія взаємодії водню з пастками  $E_B$ , ступінь реакції  $n$  та константа  $\nu_0$  визначаються на основі експериментів по термодесорбції водню шляхом зіставлення експериментальних спектрів з розрахунковими.

### Щільність дислокацій у металі зварного з'єднання

Щільність дислокацій у металі залежить від його структури і ступеня пластичної деформації. Для мартенситної і бейнітної структури вона може бути представлена у вигляді емпіричної залежності як функція температури початку фазового перетворення (мартенситного або бейнітного) [31]:

$$\ln(\rho_D^{M,B}) = 9,2840 + \frac{6880,73}{(T + 273)} - \frac{1780360}{(T + 273)^2} \quad (16)$$

де  $T(^{\circ}C)$  - температура початку фазового перетворення,  $\rho_D^M$  і  $\rho_D^B$  - щільності дислокацій в мартенситі та бейніті, виражені в  $m^{-2}$ .

Розрахунки проведемо на прикладі сталі 14ХГ2САФД, має бейнітно-мартенситну структуру. Припустимо, що метал шва має такий же хімічний склад, що й основний метал. Тоді щільність дислокацій в металі зварного з'єднання можна виразити формулою:

$$\rho_D = \rho_D^B \cdot V_B + \rho_D^M \cdot V_M \quad (17)$$

де  $V_B$  і  $V_M$  - об'ємні частки бейнітної і мартенситної структури; величини  $\rho_D^B$  і  $\rho_D^M$  - знаходяться з виразу (16). Для бейніту  $\rho_D^B = \rho_D^B(T_S^B)$  - функція температури початку бейнітного перетворення, залежність якої від швидкості охолодження  $w_{6/5}$  в інтервалі температур 600-500 $^{\circ}C$  може бути представлена виразом:

$$T_S^B (^{\circ}C) = 572 - 5,4w_{6/5} \quad (18)$$

Графічне представлення цієї залежності наведено на рис. 6.

## Зберігання водню

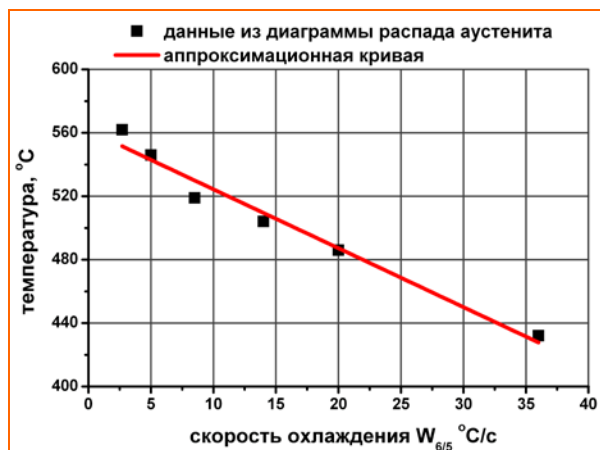


Рис. 6. Залежність температури початку бейнітного перетворення від швидкості охолодження в інтервалі температур 600-500°C

Вираз (18) було отримано шляхом обробки даних з термокінетичної діаграми розпаду аустеніту для сталі 14ХГ2САФД, рис. 7.

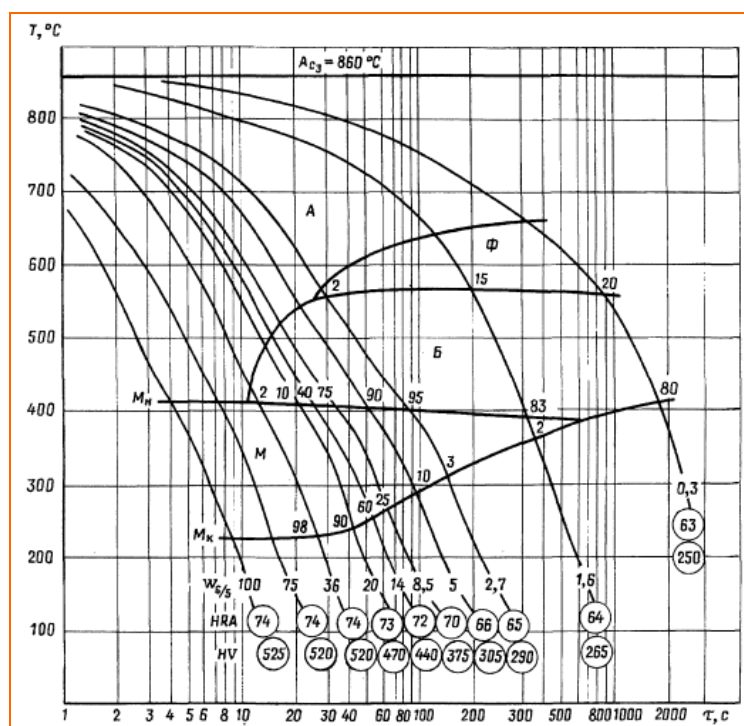


Рис. 7. Термокінетична діаграма розпаду аустеніту для сталі 14ХГ2САФД

Залежність об'ємної частки бейнітної структури від швидкості охолодження  $V_B = V_B(w_{6/5})$  має вигляд:

$$V_B(^\circ\text{C}) = \frac{100}{1 + \exp\left(\frac{w_{6/5} - 12.5}{3.6}\right)} \quad (19)$$

Графічне представлення цієї залежності наведено на рис. 8.

## Зберігання водню



Рис. 8. Залежність об'ємної частки бейніта від швидкості охолодження в інтервалі температур 600-500°C

Температура початку мартенситного перетворення слабо залежить від швидкості охолодження для даної сталі ( $T_s^M = 410^\circ\text{C}$ ), тому щільність дислокацій в мартенситі, розрахована за формулою (16), становить  $\rho_D^M = 3,5 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Об'ємну частку мартенситу в металі шва і в ЗТВ визначали за залишковим принципом:  $V_M = 1 - V_B$ .

У даній роботі в якості основних пасток водню розглядали дислокації. Їх об'ємну частку визначали за формулою [32]:

$$N_T = \sqrt{2} \rho_D / a \quad (20)$$

де  $a = 2,87 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  - період ОЦК решітки заліза.

### *Розрахунок масопереносу водню в зварному з'єднанні з урахуванням пасток*

При розрахунку масопереносу водню в зварному з'єднанні враховували залежність розчинності водню і його коефіцієнта дифузії від температури. Дані про розчинності водню в залізі для  $T > 700^\circ\text{C}$  були взяті з роботи [9], а для  $20^\circ\text{C} \geq T \geq 700^\circ\text{C}$  – з [33]. Залежність коефіцієнта дифузії від температури для  $\alpha$  і  $\gamma$  - фаз взята з роботи [34]. Розрахунок дифузії проводили методом кінцевих елементів. Початкову концентрацію дифузійного водню в розплавленому металі зварювальної ванни брали рівною  $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . Розрахунки проводили для пасток з енергіями зв'язку 20 і 30 кДж/моль, які характерні для дислокацій [29]. Інші параметри розрахунку вважали рівними:  $E_L = 10 \text{ кДж/моль}$ ,  $n = 1$  і  $\nu_0 = 10^3$ . Результати розрахунків наведено на рис. 9.

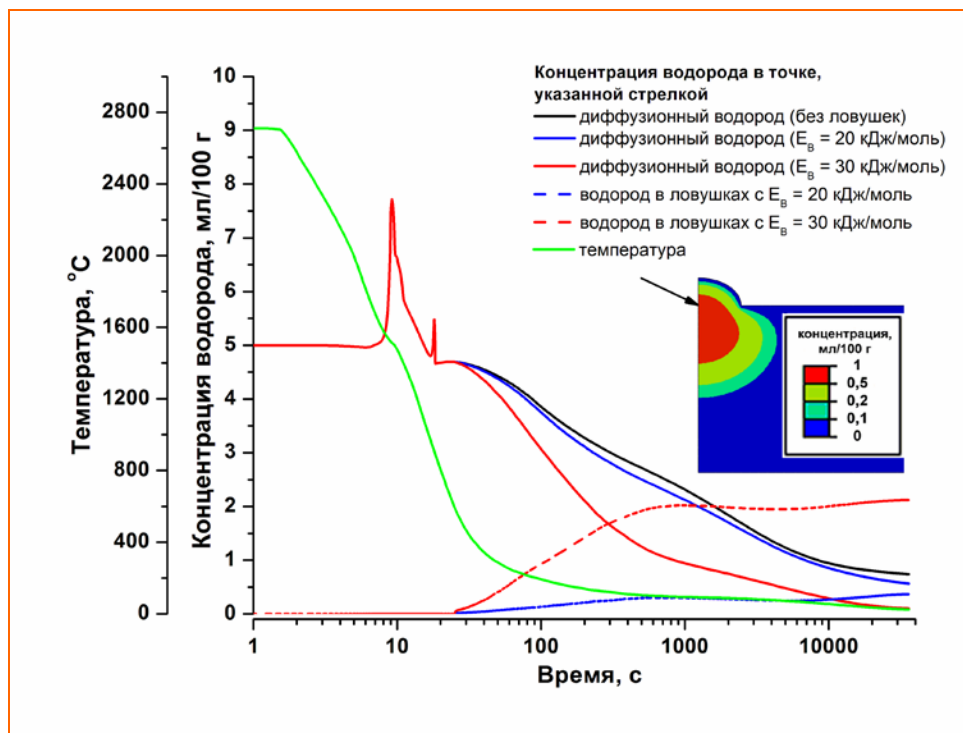


Рис. 9. Зміна в часі концентрації водню і температури в центрі шва (вказано стрілкою); розподіл дифузійного водню через 10 годин після зварювання

З рис. 9 видно, що у графіка залежності концентрації водню від часу є два піки. Перший пік пов'язаний зі стрибком розчинності водню при переході металу з рідкого стану в твердий, а другий - з фазовими перетвореннями. Концентрація залишкового водню у пастках істотно залежить від енергії зв'язку з воднем. Так при наявності в металі пасток з енергією зв'язку 20 кДж/моль поведінка дифузійного водню змінюється не суттєво, а кількість залишкового становить  $0,5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . У разі ж пасток з енергією зв'язку 30 кДж/моль вміст дифузійного водню знижується різко, а залишкового збільшується до  $2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . При цьому загальна кількість пасток однакова в обох випадках. З рис. 9 також впливає, що після насичення пасток відбувається істотне уповільнення дифузії водню. Відбувається це через зменшення градієнта концентрації дифузійного водню в результаті переходу його в залишковий. Таким чином, підсумкове зменшення дифузійного водню (наприклад, у момент часу  $> 10000 \text{ с}$ ) виявляється менше ніж збільшення залишкового.

\* \* \*

Інфраструктура транспортування і перекачування, як і системи зберігання водню, є ключовими ланками воднево-енергетичного комплексу. Перспективним для цих цілей представляється використання ВМНІ сталей. Однак серйозною проблемою при зварюванні цих сталей є утворення ІВХТ в зварних з'єднаннях. Рішення цієї

## **Зберігання водню**

проблеми повинно базуватись на адекватних уявленнях про механізм водневого окрихчення конструкційних сталей. В роботі запропонована вдосконалена математична модель утворення та розвитку субмікротріщини в зерні металу за дислокаційним механізмом, що враховує також вплив ефекту водневої локалізації пластичності на процес руйнування металу. Проведені розрахунки показали наступне:

1. Викликаний воднем ефект локалізації пластичності істотно змінює властивості дислокацій та видозмінює криву, яка відображає залежність між розміром зерна та міцністю металу.

2. Ефект водневої локалізації пластичності призводить до того, що у наводненому металі сила взаємодії двох крайових дислокацій набуває екстремального характеру. Критична відстань між дислокаціями  $h_c$ , після досягнення якої вони спроможні злитися з утворенням зародка мікрodefекту, зростає. Це суттєво зменшує величину сили  $F_c$ , яку необхідно прикласти для утворення зародка мікрodefекту в наводненому металі в порівнянні з ненаводненим (в даному випадку значення  $F_c$  зменшується в 5÷7 разів).

3. Наявність водню в металі видозмінює криву, яка відображає залежність між розміром зерна та міцністю металу. Викликана воднем локалізація пластичності металу істотно знижує величину напруження, яку необхідно прикласти для того, щоб зруйнувати зерно. За деяких умов в результаті дії водневої локалізації пластичності падіння крихкої міцності металу може досягати 50%.

4. За інших рівних умов зменшення зерна металу веде до збільшення ступеня водневої крихкості металу, хоча абсолютна величина напруження руйнування зростає зі зменшенням зерна.

5. Розрахунок дифузії водню в зварному з'єднанні з моменту початку кристалізації, що враховує пастки, дозволив описати перерозподіл водню між дифузійним і залишковим в процесі зварювання. Показано, що вміст залишкового водню безпосередньо залежить від енергії зв'язку пасток, в той час як вміст дифузійного водню залежить не тільки від безпосереднього переходу в залишковий, але і від сповільнення дифузії, обумовленого цим переходом.

### **Перелік посилань**

1. Гольцов В.А., Везироглу Т.Н. Стратегия перехода к водородной экономике экологически тяжело нагруженных угледобывающих мегаполисов и необходимость проработки долгосрочных перспектив Донбаса // Вестник водородной экономики и экологии. - 2005, №3-4. - С. 9-14.

## ***Зберігання водню***

2. Murakami Y. Structural materials issues in the development of the hydrogen energy infrastructure in Japan // International Hydrogen Conference "Effects of Hydrogen on Materials". - 2008. - Wyoming, USA: ASM International. - P. 308-315.
3. Reijalt M. Hydrogen in Europe: From when and where to here and now! // International Hydrogen Energy Development Forum. - 2008. - Fukuoka, Japan. - P. 11-23.
4. Serfass J.A. U.S. and World Hydrogen Activities and Perspectives // International Hydrogen Energy Development Forum. - 2008. - Fukuoka, Japan. - P. 3-8.
5. Gardiner M. US DOE Fuel Cell Technologies Program Overview // International Hydrogen Energy Development Forum. - 2010. - Fukuoka, Japan. - P. 43-55.
6. Hamada M., Shitamoto H. Evaluation of Tensile Properties and Microstructure of High Strength Pipeline Girth Welds // 8th International Symposium of the Japan Welding Society "Pipeline Technology Now and Then". - 2008. - Kyoto, Japan. - P. 15-18.
7. Походня И.К., Котельчук А.С. Прогресс черной металлургии и производства сварочных материалов в КНР (Обзор) // Автоматическая сварка. - 2010, №4. - С. 37-41.
8. Boellinghaus T., Wongpanya P. Modeling of Hydrogen Assisted Cold Cracking in High Strength Steel Welds // 2008 International Hydrogen Conference "Effects of Hydrogen on Materials". - 2008. - Wyoming, USA: ASM International. - P. 588-595.
9. Походня И.К. и др. Металлургия дуговой сварки. Взаимодействие металла с газами. - 2004. - Киев: Наук. Думка. - 442 с.
10. Походня И.К. Металлургия дуговой сварки конструкционных сталей и сварочные материалы // Автоматическая сварка. - 2008, №11. - С. 63-75.
11. Походня И.К. и др. Новый метод определения диффузионного водорода в металле // Автоматическая сварка, 1974, №3. - С. 10-12.
12. Походня И.К., Пальцевич А.П. Хроматографический метод определения количества диффузионного водорода в сварных швах // Автоматическая Сварка, 1980, №1. - С. 37-39.
13. Yurioka N., Suzuki H. Hydrogen assisted cracking in C-Mn and low alloy steel weldments // International Materials Reviews, 1990. 35(№4). - p. 217-249.
14. Степанюк С.Н. Влияние энергетических ловушек на поведение водорода в сварном соединении высокопрочных низколегированных сталей // III Всеукраїнська науково-технічна конференція молодих учених та спеціалістів "Зварювання та суміжні технології". - 2005. - Киев, Украина. - С. 135-137.
15. Синюк В.С., Степанюк С.Н. Взаимодействие водорода с дислокационной структурой сварных соединений конструкционных сталей // 4-а Міжнародна конференція "Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій". - 2009. -

## ***Зберігання водню***

- Львов, Украина. - С. 999-1002.
16. Походня И.К. и др. Применение циркониевого геттера для управления водородом в металле шва ВПНЛ сталей // 4-а Международная конференция "Благородные и редкие металлы". - 2003. - Донецк, Украина. С. 474-476.
  17. Походня И.К. Управление водородом в металле сварных швов // 3-я Международная конференция "Водородная обработка материалов (ВОМ-2004)". - 2004. - Донецк, Украина. - С. 433-443.
  18. Pokhodnya I.K., et al., A New Method for Quantitative Determination of Sensitivity of Steels to Hydrogen Embrittlement // Materials Science, 1999. 34(№4). - P. 538-543.
  19. Походня И.К., Швачко В.И. Физическая природа обусловленных водородом холодных трещин в сварных соединениях конструкционных сталей // Автоматическая сварка, 1997 (№1). - С. 3-12.
  20. Игнатенко А.В. Математическая модель обратимой водородной хрупкости // Автоматическая сварка, 2007 (№8). - С. 12-15.
  21. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. 1985. - М.: Металлургия, 217 с.
  22. Мешков Ю.Я., Пахаренко Г.А. Структура металла и хрупкость стальных изделий. - 1985. - Киев: Наукова думка, 266 с.
  23. Котречко С.А., Мешков Ю.Я. Предельная прочность, кристаллы, металлы, конструкции. - 2008. - Киев: Наук. думка, 296 с.
  24. Robertson I.M., Birnbaum H.K. Dislocation mobility and hydrogen - a brief review // International Conference on Fracture ICF-11. - 2005. - Turin, Italy.
  25. Хирт Д., Лоте И. Теория дислокаций. - 1972. - М.: Атомиздат, 600 с.
  26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. - В 10-ти т. Т. VII. Теория упругости: Учеб. пособие. – 4-е изд., испр. и доп. - 1987. - М.: Наука. 248 с.
  27. Игнатенко А.В. Математическая модель переноса водорода краевой дислокацией // Автоматическая Сварка, 2007(№9). - с. 29-33.
  28. Владимиров В.И., Ханнанов Ш.Х. Взаимодействие дислокационного скопления с дислокационной трещиной // Физика твердого тела, 1969. 11(№6). - с. 1667-1676.
  29. Maroef I., et al. Hydrogen trapping in ferritic steel weld metal // International Materials Reviews, 2002. 47(№4). - p. 191-202.
  30. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // Analytical Chemistry, 1957. 29(№11). - P. 1702-1706.
  31. Young C.H., Bhadeshia H.K.D.H. Strength of mixtures of bainite and martensite // Materials Science and Technology, 1994(№10). - p. 209-214.
  32. Sofronis P., Liang Y., Aravas N. Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys // European Journal of Mechanics A/Solids, 2001. 20. - p. 857-872.

### ***Зберігання водню***

33. Crabke H.J., Riecke E. Absorption and diffusion of hydrogen in steels // *Materiali in Tehnologije*, 2000. 34(№6). - p. 331-342.
34. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. - 1974. - М.:Металлургия. - 273.



**РОЗДІЛ III  
ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ**

**3.1. ТЕРМОСТАБІЛЬНІ ПРОТОН-ПРОВІДНІ МЕМБРАНИ  
ДЛЯ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

Паливні елементи є альтернативними джерелами енергії, що характеризуються високим коефіцієнтом корисної дії та екологічною безпекою. Серед них значну увагу приділяється полімер-електролітним мембранним паливним елементам, які знаходять застосування як джерела енергії у пристроях різноманітного призначення. Основною частиною таких паливних елементів є мембрано-електродний блок, ключовим елементом якого є протонопровідна полімерна мембрана (ПЕМ). Найбільш розповсюдженими системами подібного типу є аліфатичні перфторовані ПЕМ, що містять в своєму складі як протонодонори сульфокислотні групи типу “Nafion”. Межею їх експлуатації є 80-90°C. В той же час подальше підвищення ефективності полімер-електролітних мембранних паливних елементів пов’язане саме з можливістю їх функціонування в області проміжних температур (100-200°C). Звідси витікає актуальність задачі створення ПЕМ, здатних до експлуатації в даному температурному інтервалі в умовах низької вологості або за її відсутності.

Значні успіхи були досягнуті в напрямку, пов’язаному з введенням сульфогрупи в термостійкі ароматичні полімери, а саме полііміди, поліетеретеркетони, полісульфони, поліетерарілени та ін. [1-3]. Введення сульфогруп досягалось або прямим сульфуванням відправного полімеру, або поліконденсацією відповідних сульфовмісних мономерів. Дані сульфовані кополіімідні мембрани були досліджені як протонопровідні мембрани і виявили достатньо хороші результати. Однак протонна провідність цих мембран була нижче такої для Nafion ( $<10^{-2}$  См/см при вологості 100%).

Відомі високотемпературні ПЕМ на основі кислотно-основних полімерних комплексів [4]. Як основну складову в даних системах використовують полібензімідазол, поліфенілхіноксалін, поліоксадіазол, політриазол, поліхінолін з

## **Використання водню**

пірольними групами; як кислотну – ортофосфорну та сірчану кислоти [8]. Головним недоліком даних систем є недостатня хімічна стійкість та механічна міцність.

Високою провідністю за підвищених температур характеризуються ПЕМ на основі гетероциклічних полімерів (поліімідазоли, полібензімідазоли, поліпіразоли), що містять атом азоту в бічних відгалуженнях полімерного ланцюга. Дані ПЕМ здатні функціонувати в безводних умовах, однак за температур нижчих 60-70<sup>0</sup>С їх провідність становить 10<sup>-4</sup> См/см, що обмежує застосування в низькотемпературних ТЕ [8]. При розробці нових типів протонпровідних мембран все більша увага приділяється ПЕМ, які отримують методом золь-гель конденсації. Переваги даного методу полягають в одностадійності реакції, крім того, органічна складова в органо-неорганічних композитах набуває більшої гнучкості при розміщенні між жорсткими неорганічними блоками, що супроводжується підвищенням рівня провідності, а неорганічна частина забезпечує термостабільність, здатність утримувати вологу при підвищеній температурі і впливає на механічні характеристики мембран.

Останнім часом одним з перспективних шляхів створення протонпровідних мембран з покращеними характеристиками є виготовлення мембран на основі гібридних органо-неорганічних золь-гель матеріалів. Перспективність такого підходу полягає в тому, що оскільки органо-неорганічні гібридні матеріали представляють собою взаємопроникні органічну та неорганічну сітки, або органічну сітку модифіковану неорганічним наповнювачем, то за рахунок підбору компонентів системи можливо в широких межах варіювати властивості композиційного матеріалу. Для гібридних органо-неорганічних систем з різними „функціями” органічної та неорганічної фаз можливе використання наступних комбінацій полімерної та неорганічної складових: полімерна матриця виконує протон-провідну функцію, неорганічна складова композиту вдосконалює механічні властивості, термостабільність, хімічну стабільність та вологозатримку; полімерна матриця має досконалі механічні та термічні властивості і є зв'язуючим компонентом, неорганічний наповнювач виконує протонпровідну функцію; як полімер, так і наповнювач мають протонну провідність та інші необхідні експлуатаційні властивості; полімер та неорганічні частинки мають синергетичний вплив одна на одну, чим покращують в цілому властивості композиту.

### **Термостійкі протонпровідні мембрани отримані золь-гель методом**

На даний час існує два основних способи отримання ПЕМ методом золь-гель технології: фізичний, що полягає в змішуванні розплаву або розчину йоногенного

## **Використання водню**

полімеру з неорганічним наповнювачем [3,6,9], та хімічний, який ґрунтується на реакції гідролізу конденсації алкоксильних прекурсорів - золь-гель метод [6,7,9]. При використанні золь-гель технології неорганічний компонент ковалентно чи фізичними взаємодіями зв'язується з органічною складовою з утворенням нанокompatитних матеріалів, які характеризуються рівномірним розподілом неорганічного компонента в матриці і відсутністю істотної сегрегації фаз [9,10].

Всі роботи стосовно синтезу ПЕМ методом золь-гель технології можна поділити на три основних напрямки. Перший з них передбачає модифікацію полімерів з йонними групами у своєму складі. При цьому дослідження ґрунтуються на введенні різних типів промислових полімерів до ковалентно зв'язаної неорганічної матриці, яка формується ТЕОС або прекурсорами на основі реакційноздатних алкоксисиланів та органічних сполук. Другий напрямок охоплює введення сильних кислот у полімерну матрицю, що містить у своєму складі триетоксисилільні групи, їх наступну конденсацію з ТЕОС та утворення наноструктур. Полімерними матрицями звичайно слугують поліоксиетиленгліколі і поліоксипропіленгліколі різних ММ. Як донори протонів у таких роботах використовували сірчану, фосфорну, фосфорованадієву і кремнійванадієву кислоти [11-13], додецилбензолсульфо кислоту [14,15], монододецилфосфат [16], що забезпечувало провідність мембран при кімнатній температурі близько  $10^{-3}$  См/см. Такі системи одержали назву ORMOLYTES і знайшли своє застосування в електрохімічних пристроях, твердих літійових батареях і в паливних елементах. Іншим типом орґано-неорґанічних протонпровідних полімерних поліелектролітів є ORMOCERs [11,12]. Вони легко можуть бути отримані шляхом золь-гель конденсації алкоксисиланів, що містять як протонодонорні групи у своєму складі, так і групи здатні до подальших перетворень. Орґанічні групи в алкоксисилани вводяться шляхом їх співконденсації з реакційноздатними мономерами. Однак незалежно від вибору стратегії, для всіх перерахованих вище систем характерною рисою є поділ орґанічної і неорґанічної фаз на нанометровом рівні [12], а кінцева морфологія мембран є визначальною для протонної провідності.

В дослідженнях пов'язаних з модифікацією промислових полімерів відоме використання як орґанічних йоногенних матриць наступних полімерів: Nafion (112,115,117) [17, 18], сульфований поліетеркетон, поліфенілсульфон [19], сульфований полі (4,4'-декафторбісфенілен) окси (4,4'-гексафторізопропіліден) бісфеніленоксид [20]. Як алкоксидні прекурсори, що формують неорґанічну фазу, використовують ТЕОС [17,21], 3-меркаптопропілтриетоксисилан [22] та 3-амінопропілтриетоксисилан [19].

Слід відзначити, що більшість робіт в даному напрямку стосується модифікації мембран Nafion з метою зменшення їх кроссоверу по метанолу та підвищення

## **Використання водню**

термостабільності, що приводить до розширення інтервалу їхніх робочих температур. Описано три основних методи модифікації ПЕМ: (1) інфільтрація готової органічної полімерної мембрани в золь-гель розчині [17,21]; (2) змішування золь-гель розчину і розчину органічної полімерної матриці [18, 20, 23]; (3) просочення пористого ОНК, отриманого золь-гель методом, розчином органічної полімерної матриці [21].

При цьому від обраного для модифікації методу залежать морфологія і властивості отриманих ПЕМ. Mauritz зі співробітниками досліджували процес отримання композитів Nafion/SiO<sub>2</sub> інфільтрацією мембран Nafion алкоксидами кремнію. За даною методикою мембрану Nafion занурюють у водно-спиртовий розчин для набухання, після чого додають суміш ТЕОС і спирту. Молекули ТЕОС, очевидно, проникають у кластери бічних SO<sub>3</sub>H<sup>+</sup> груп, які каталізують золь-гель реакцію. Після видалення розчинників відбувається конденсація SiOH груп [21]. В матеріалах отриманих методом інфільтрації, неорганічна фаза формується в гідрофільних кластерах, утворених йоногенними групами полімерної матриці. Розміри неорганічних областей визначаються розмірами гідрофільних кластерів (для Nafion 3-5нм), а вміст неорганічної фази в композиті не перевищує 10% [21].

При використанні як вихідного полімеру Nafion 117 маса сухих зразків лінійно збільшується при збільшенні часу їх витримки в розчині ТЕОС [21]. Слід зазначити, що незначна кількість SiO<sub>2</sub> сорбується на поверхні мембрани, в зв'язку з чим необхідне її очищення спиртом після процесу занурення для запобігання формуванню поверхневого шару кремнійоксиду. Аналіз поперечного зрізу мембрани свідчив про нерівномірний розподіл SiO<sub>2</sub> в об'ємі зразка, так концентрація SiO<sub>2</sub> зменшується в напрямку до центру мембрани [21]. Даний градієнт може бути зменшений при використанні розчину попередньо гідролізованого алкоксиду кремнію, що приводить до міграції частково гідролізованих часток до полярних кластерів Nafion у процесі набухання.

Модифіковані мембрани зі значним вмістом неорганічної фази формують шляхом змішування розчинів Nafion і алкоксидів кремнію в спільних розчинниках з наступним висушуванням композитів за кімнатної температури. Цей процес дозволяє регулювати введену кількість кремнійоксиду. Внаслідок збільшення вмісту останнього до 50%, отримані плівки стають крихкими. При використанні даного методу, кремнійоксидна фаза формується не лише в кластерах Nafion, а розподіляється по всьому об'єму полімеру з утворенням систем типу взаємопроникних сіток. Метод просочення пористого ОНК, отриманого золь-гель методом, розчином органічної полімерної матриці (Nafion), дозволяє одержати матеріал, у якому органічний йономерний полімер утворить кластери розміром 20-50нм [21].

## **Використання водню**

Термічний аналіз гібридних ОНК показав, що модифікація мембран Nafion введенням золю на основі ТЕОС, трипропоксицирконату, тетрабутоксититанату супроводжується підвищенням температури склування композитних мембран на 8-30<sup>0</sup>С [17, 24]. Одночасно підвищується і температура деструкції отриманих композитів. За даними ТГА для немодифікованої мембрани Nafion, температура початку деструкції становить 317-325<sup>0</sup>С [24]. При введенні неорганічного кремнійоксидного і цирконійоксидного золів шляхом інфільтрації в кількості 3-4% температура початку розкладання мембрани піднімається до 470 і 360<sup>0</sup>С відповідно [17]. При введенні (методом змішування розчинів золю і Nafion) 3-5% кремнійоксидного золю в матрицю з Nafion, температура початку деструкції складає 350-370<sup>0</sup>С [24], при введенні 10% кремнійоксидного золю - 393<sup>0</sup>С [24].

Введення кремнійоксидної фази приводить також до підвищення вологопоглинання композитів Nafion/SiO<sub>2</sub>, яке становить за кімнатної температури ~20% у порівнянні з ~15% для вихідного Nafion [24]. Слід зазначити, що не існує прямої залежності зміни величини протонної провідності модифікованих мембран Nafion від способу модифікації. Провідність отриманих ОНК визначається умовами за яких здійснюють виміри, а саме: відносною вологістю і температурним інтервалом. За високої вологості (70-100%) і температури 90<sup>0</sup>С гібридні мембрани Nafion отримані методом інфільтрації характеризуються меншими значеннями протонної провідності – 0,075 См/см, у порівнянні з не модифікованими – 0,085 См/см, а за низької вологості (20-40%) – вищими значеннями . [17].

Інший напрямок охоплює введення сильних кислот в олігомерну матрицю, що містить у своєму складі триетоксисилільні групи, наступну конденсацію її з алкоксисиланами та утворення наноструктур. При реалізації даного підходу синтезу ОНК, як олігомерну складову в матриці з триетоксисилільними групами використовують олігооксиетиленгліколі [14, 16, 25], олігооксипропіленгліколі [26-28], олігоокситетраметиленгліколі різних молекулярних мас, полідиметилсилоксани [26]. Відомо також використання як органічної складової довголанцюгових алкіленів: гексаметилену [29], октаметилену [29, 30], декаметилену, тетрадекаметилену [29], гексадекаметилену [31].

Як протонодонорні ліганди, котрі вводять у гібридні матриці на стадії золь-гель синтезу, використовують сильні кислоти неорганічної (гетерополікислоти) або органічної природи. Серед гетерополікислот знайшли застосування H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O , [11, 12] та H<sub>3</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O [13], З органічних кислот використовують ортофосфорну кислоту [31], додецилбензолсульфофосфату [14, 16], монододецилфосфат [16, 28].

## **Використання водню**

Для отримання плівкотвірних ОНК, а також з метою надання їм термічної та хімічної стабільності, механічної міцності, як алкоксисилільні комомери у реакції золь-гель конденсації застосовують фенілтриметокси(етокси)силан [25, 26], перфтороктилтриетоксисилан [26], 3-гліцидоксипропілтриметоксисилан [27]. Методами електронної й атомно-силової мікроскопії було встановлено, що дані ОНК, як правило, характеризуються гетерогенною структурою з розміром органічних областей порядку 3-50 нм, а неорганічних – 50 нм [16, 29]. При цьому допування неорганічними гетерополікислотами веде до утворення їх нанорозмірних кластерів всередині неорганічних областей [16, 28, 29], а органічні кислоти дифундують всередину органічної фази [16].

В межах даного напрямку також відоме використання як плівкоутворювачів алкоксисилільних прекурсорів, що містять у своєму складі реакційноздатні групи 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан [12, 32], 3-гліцидоксипропілтриметоксисилан [13, 33]. В даному випадку процеси гідролізу - конденсації алкоксисилільних і полімеризації органічних полімеризаційноздатних груп проводять одночасно в присутності таких протонодонорних лігандів як гетерополікислоти:  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  [11, 12, 32],  $H_3SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  [13], а також ортофосфорна кислота ( $H_3PO_4$ ) [33], що є водночас і каталізаторами гідролізу-конденсації [12, 13, 28, 33]. Гетерополікислоти та ортофосфорна кислота забезпечують протонну провідність за високих температур і невисокої відносної вологості робочого середовища, збільшують вологопоглинання системи, прискорюють кінетику окислення метанолу і зменшують чутливість платинового каталізатора до монооксиду вуглецю [ 6, 16, 27].

Методами електронної та атомно-силової мікроскопії було встановлено, що ОНК, отримані з використанням даних реакційноздатних етоксисилільних прекурсорів, є гомогенними [11, 32], хоча в матеріалах, легованих гетерополікислотами, ліганди утворюють нанорозмірні кластери стабілізовані кулонівськими і водневими взаємодіями [11, 12, 32] всередині неорганічних областей. Термічна стабільність даних ОНК коливається в області 140 -360 °С і визначається будовою та способом їх отримання. До підвищення термостабільності приводить використання неорганічних гетерополікислот та алкіленової органічної складової [16, 28]. ОНК даного типу здатні утримувати воду при температурах понад 100<sup>0</sup>С, що створює можливість для розширення температурного діапазону їхнього застосування. Згідно даних робіт [11, 12], ОНК на основі 2-гідроксиетилметакрилату та  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  втрачають воду в температурному діапазоні 200-300<sup>0</sup>С, тоді як ОНК на основі олігооксиетилен- та олігооксипропіленвмісних прекурсорів з монододецилфосфатом або ФВК відповідно втрачають сорбовану воду в діапазоні температур 130-170<sup>0</sup>С [16, 28]. що дозволяє

## Використання водню

використовувати їх як високотемпературні ПЕМ. Згідно даних діелектричної релаксаційної спектроскопії, ОНК отримані на основі 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану та 2-гідроксиетилметакрилату з допуванням  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  характеризуються протонною провідністю  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  См/см за температури  $160^\circ\text{C}$ ; тоді як ОНК на основі 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану з допуванням ортофосфорною кислотою –  $10^{-3}$  См/см за температури  $130^\circ\text{C}$  та відносної вологості 0,7% [11, 12, 33]. Проникність по метанолу даних ОНК знаходиться в межах вимог і становить близько  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с [14, 15].

При створенні протонпровідних мембран методом золь-гель технології розвивається також напрямок пов'язаний з використанням реакцій полімер-аналогічних перетворень для введення протонодонорних сульфогруп в орґано-неорґанічні матриці отримані золь-гель методом. Такі матриці синтезують на основі прекурсорів, що містять у своєму складі як алкоксисилільні, так і полімеризаційноздатні групи: вінільні, акрильні, оксиранові, причому процеси гідролізу - конденсації алкоксисилільних груп і полімеризації орґанічних груп здійснюють одночасно. Обов'язковою вимогою до отриманих матриць є наявність у складі орґанічної частини ОНК ароматичних ядер, за якими проводять сульфування плівкового матеріалу хлорсульфоновою кислотою чи триметилсилілхлорсульфонатом [34, 35]. Тому серед вихідних прекурсорів були використані як мономері з ароматичними кільцями у своєму складі *n*-стиролтриметоксисилан [36], так і суміш етоксисилільних мономерів, один з яких містить ароматичне кільце. Для одержання ОНК такого типу використовували комономери 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану та *n*-алілфенолу [32], 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану та ФТЕС, з наступним сульфуванням отриманих ОНК зазначеними агентами [32, 35]. Методом електронної мікроскопії було встановлено, що фазове розділення в даних матеріалах не відбувається [11, 32], хоча їх макроструктура може бути зернистою з розмірами сферичних утворень до 50 нм.

Матеріали, отримані сульфуванням золь-гель мембран характеризуються високою термічною стабільністю. ОНК на основі 2-гідроксиетилметакрилату, стиролу і ТЕОС стабільні до  $300^\circ\text{C}$  [37], 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану і монофенілтриетоксисилану – до  $170^\circ\text{C}$ , ГПТМС і 1,4-біс(триетоксисиліл) бензолу – до  $280^\circ\text{C}$  [35]. Дані матеріали, як і мембрани Nafion, потребують зволоження для забезпечення необхідного рівня протонної провідності. Значення останньої за температур  $100$ - $150^\circ\text{C}$  та 100% вологості становлять  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  См/см [35].

Окремим випадком синтезу ПЕМ методом золь-гель технології є використання як етоксисилільного прекурсорю 3-амінопропілтриетоксисилану, гідроліз-конденсацію якого проводили в розведеному водному розчині в присутності еквімольної кількості

## **Використання водню**

сірчаної кислоти. Умови синтезу забезпечували особливу будову утворених міцел з орієнтацією алкоксисилільних груп всередину міцели і розміщенням гідрофільних частин на зовнішній зверненій до водної фази оболонці. В процесі конденсації міцели упаковуються з формуванням гексагональної надмолекулярної впорядкованості, причому органічні радикали з  $\text{HSO}_4^-$  групами орієнтуються на зовнішню оболонку. Амонійвмісні ОНК на основі 3-амінопропілтриетоксисилану і сірчаної кислоти виявляють протонну провідність порядку  $10^{-3} \text{См/см}$  при  $200^\circ\text{C}$  в струмені азоту в повністю зневодненому стані [38]. У зв'язку з високою термостабільністю, низьким кросовером по метанолу і достатнім рівнем протонної провідності, роботи, пов'язані з розробкою нових типів протонпровідних мембран методом золь-гель технології є актуальними. У даному дослідженні мається на меті створення альтернативних низьковартісних протонпровідних мембран, що відповідають вимогам експлуатації при температурах вище  $100^\circ\text{C}$ .

### **Органо-неорганічні протонпровідні мембрани на основі аміно етиленоксидів**

Підставою для вибору органічної складової для золь-гель процесу включала в себе наявність в ній фрагментів, здатних за хімічною будовою та певній молекулярній масі (ММ) до дисоціації протонодонорної групи и та транспорту протона в полімерній матриці. Як таку було вибрано аліфатичну епоксидну смолу ДЕГ-1, що являє собою продукт взаємодії діетиленгліколю з епіхлоргідрином. Оскільки умови синтезу даної смоли приводять до збільшення ММ етиленоксидної складової (близько 300 проти розрахованої 84) вона може слугувати якраз тим фрагментом, що сприяє дисоціації протонодонора та його транспорту за рахунок власної сегментальної рухливості (механізм Гротгуса).

Як подовжувачі для формування полімерного ланцюгу були використані широкодоступні сполуки амінного типу, що мають в своєму складі сульфокислотну групу – 2-аміноетилсульфо кислоту АЕС, сульфанілову кислоту (СК) та 3,4-діамінобензолсульфо кислоту (ДАБСК). Такий вибір дає можливість отримувати композиції з ковалентною прив'язкою протонодонорної групи до органічної складової. Третинні аміногрупи, що утворюються при формуванні олігомерної органічної складової є, як і у випадку кисню в складі етиленоксидного фрагменту, електронодонорами по відношенню до протону. Таку ж роль відіграє і утворювана при цьому гідроксильна група. Для досягнення відповідних механічних властивостей плівкових матеріалів епоксидна смола ДЕГ-1 використовувалась у суміші з діановою

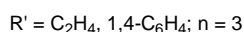
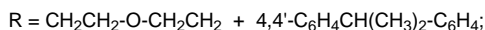
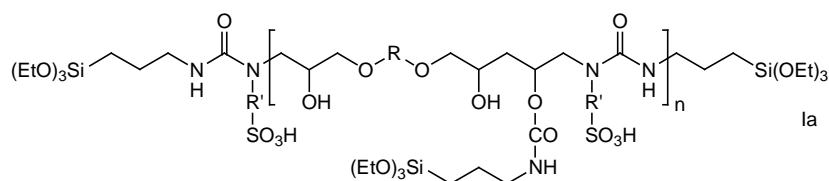


## Використання водню

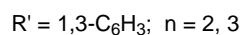
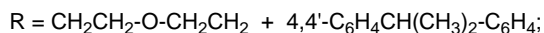
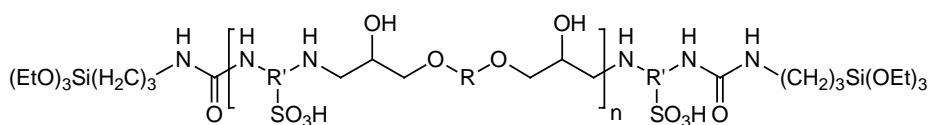
смолою у співвідношенні 2:1. При цьому зміною співвідношення між аміною і епоксидною компонентами отримували аміновмісні олігоетери – олігоетиленоксиди (АОЕ) як з кінцевими аміними, так і епоксидними групами. Обидва типи АОЕ окрім кінцевих реакційноздатних груп мають також реакційноздатні гідроксильні групи вздовж ланцюгу полімеру.

При побудові органо-неорганічного композиту вибрано шлях ковалентної прив'язки алкоксисилільної групи до органічної складової. Такий підхід дозволяє уникнути утворення гідролітично нестабільного зв'язку Si-O-C. Введення алкоксисилільного фрагменту здійснювали за рахунок реакцій аміних та гідроксильних груп АОЕ з 3-ізоціанатопропілтриетоксисиланом (ПТЕС), аміних з 3-гліцидоксипропілтриетоксисиланом (ГПТЕС) та взаємодією кінцевих епоксидних груп АОЕ з 3-амінопропілтриетоксисиланом (АПТЕС).

В рамках такого підходу розроблено два основні підходи до створення протонопровідних ОНК, які базувалися на використанні відповідно АОЕ з кінцевими аміними або епоксидними групами. Загальну ідеалізовану формулу прекурсорів протонопровідної ОНК першого типу, отриманих з використанням АЕС та ПТЕС, можна подати наступним чином (Ia):



а з використанням ДАБСК і ПТЕС як (Ib):



Золь-гель процес як для наведених прекурсорів, так і представлених нижче, проводили в умовах кислотного каталізу з використанням як каталізатора сірчаної кислоти. Сформований гель у вигляді плівок піддавали ступінчастій термообробці починаючи від кімнатної температури і закінчуючи 100°C. Як у даному випадку, так і в наступних отримували міцні нерозчинні в органічних розчинниках еластичні плівки, будову яких підтверджували даними ІЧ спектроскопії.

Синтезовані сполуки є достатньо термічно стійкими полімерами. Початок розкладу синтезованих сполук, який відповідає 5% втрати маси, знаходиться в межах

## Використання водню

185-240<sup>0</sup>С і пов'язаний з видаленням залишкових кількостей розчинників та води. Температура максимальної швидкості розкладання зразків знаходяться між 20 і 50 % втрати маси і відповідають інтервалам значень від 270 до 400<sup>0</sup>С.

Протонну провідність ( $\sigma_{dc}$ ) досліджуваних композитів, яку виміряли в тоці сухого азоту, визначається хімічною будовою вихідного прекурсорів і температурним інтервалом виміру. При 20<sup>0</sup>С усі досліджувані зразки характеризуються приблизно однаковими значеннями  $\sigma_{dc}$ , які мають порядок  $10^{-6}$  См/см. З підвищенням температури значення  $\sigma_{dc}$  поступово зростають, що свідчить про йонний механізм провідності. За температури 100<sup>0</sup>С значення  $\sigma_{dc}$  збільшуються на два порядки і знаходяться в межах  $(2.3-18.8) \times 10^{-4}$  См/см. При 120<sup>0</sup>С найменшим значенням  $\sigma_{dc}$  характеризується зразок, до складу якого входить аліфатичний епоксид і аліфатичний амін. Заміна частини аліфатичної смоли на ароматичну DER веде до зростання значень  $\sigma_{dc}$  при 120<sup>0</sup>С на порядок. Також до підвищення значень  $\sigma_{dc}$  приводить заміна аліфатичного аміну на ароматичний. Найбільшим значенням  $\sigma_{dc}$  в досліджуваному ряду відповідають ОНК на основі первинного аміну ДАБСК ( $2,32 \times 10^{-3}$  См/см при 120<sup>0</sup>С).

Крім того даний тип АОЕ з кінцевими амінними групами на основі ДАБСК і ПТЕС був використаний як отверджувач суміші епоксидної смоли ДЕГ-1 з ПТЕС у співвідношенні 4:1 (II). Отримані після золь-гель процесу плівки вводили додаткову кількість сульфокислотних груп шляхом реакції з хлорсульфоновою кислотою (III).

Дані сполуки є також термічно стійкими полімерами. При цьому термостабільність отриманих ОНК практично не залежить від їхньої будови. Початок розкладу синтезованих сполук, який відповідає 5% втрати маси знаходиться в межах температур 240-270<sup>0</sup>С. Максимальна втрата маси зразків спостерігається в області температур 280 – 410<sup>0</sup>С.

Вміст адсорбованої води є важливою характеристикою йонвмісних полімерів, оскільки прямо впливає на їхні механічні властивості і на величину провідності. Як відомо, в протонпровідних плівках протон рухається йонними каналами в гідратованому стані у вигляді суміші катіонів  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$  і  $H_9O_4^+$ . Тому здатність до утримання вологи є істотним моментом для досягнення достатніх рівнів провідності.

Слід зазначити, що зразки, до складу яких вводили додаткові сульфогрупи шляхом сульфонування хлорсульфоновою кислотою, характеризуються значеннями  $SO_2$ , близькими до теоретично обчислених, тоді як при наявності більшого вмісту гідрофільних блоків вони мають завищені значення  $SO_2$ .

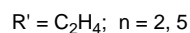
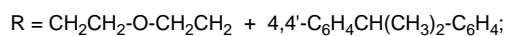
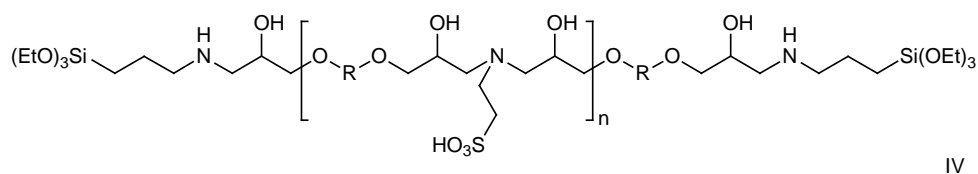
Провідність даних зшитих мембран визначається хімічною будовою синтезованого зразка і температурним інтервалом вимірювання. При переведенні даного зразку ІаК в Н-форму дещо змінюється характер залежності провідності від

## Використання водню

температури. Зразок, котрий характеризується найбільшим значенням водопоглинання серед зразків даної серії і містить дві сульфогрупи, за кімнатної температури має значення  $\sigma_{dc} 2,15 \times 10^{-5}$  См/см. За підвищеної температури провідність даного зразка визначити не вдалося внаслідок його значної крихкості.

Максимальними значенням  $\sigma_{dc}$ , яке становить  $3,0 \times 10^{-3}$  См/см при  $100^\circ\text{C}$  характеризується зразок на основі ДАБСК і ПТЕС, при цьому провідність даного зразка при  $20^\circ\text{C}$  дорівнює  $2,83 \times 10^{-4}$  См/см. Такий рівень провідності відповідає рівням провідності сучасних протонопровідних мембран, які досліджують у вологих умовах.

З використанням АПТЕС і АОЕ з кінцевими епоксидними групами було отримано прекурсор наступної будови (IV):



Даний тип АОЕ з кінцевими епоксидними групами вводився також в реакцію з сумішшю амінів. Як таку було обрано загальнозживаний отверджувач аліфатичного амінного типу ціанетилендіамін для отримання просторової сітки, а для введення триетоксисилільних груп АПТЕС (V). Крім того в отримані після золь-гель процесу плівки вводили додаткову кількість сульфокислотних груп шляхом реакції з хлорсульфоною кислотою (VI).

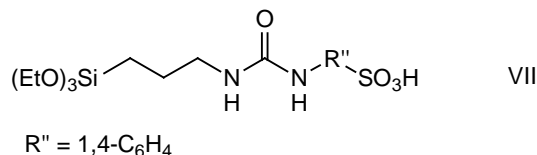
Отримані результати свідчать, що водопоглинання синтезованих полімерів визначається їх будовою. При значній частці гідрофобних блоків вони характеризуються досить низькою здатністю поглинати воду 3,0-8,3%. При цьому показник водопоглинання в даній серії зразків корелює зі значеннями СОС 1,99-3,64 мекв/г, тобто із вмістом сульфуроп. При цьому додаткове сульфування не приводить до суттєвого підвищення цих показників. Очевидно з цієї ж причини їх провідність досить низька і знаходиться на рівні  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  См/см при кімнатній температурі. Крім того вони виявилися термічно нестабільними.

Кращі результати були отримані, коли золь-гель процес проводився без використання суміші амінів. Перша стадія розкладу досліджуваних зразків, ймовірно, пов'язана з втратою води та залишків розчинника і характеризується незначною втратою маси порядку 4-5% при температурі  $200^\circ\text{C}$ . Друга стадія характеризується руйнуванням органічної частини синтезованих композитів. Початок розкладу досліджуваних зразків знаходиться в межах температур  $(300 - 550)^\circ\text{C}$ , що дозволяє

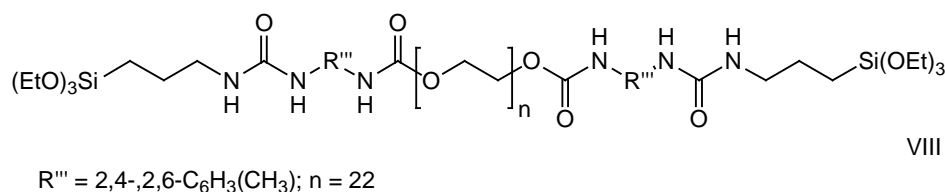
## Використання водню

дослідити провідність даних сполук при високих температурах. Втрати маси, що відповідає 80-90% відноситься до температурного інтервалу 450-800°C.

Для підвищення вмісту носіїв заряду в ОНК типу (IV) були розроблені методи введення в їх склад в композицію здатного до золь-гель перетворень сульфокислотного протонодонора (VII):



Для збільшення протонопровідної фази ОНК та її характеристик був синтезований також здатний до золь-гель перетворень телехелевий оліго(уретан етиленоксид) наступної формули (VIII):



Наявність етиленоксидних груп у складі цієї сполуки збільшує вміст протонопровідної складової, а наявність уретанових фрагментів надає здатності додаткового структуроутворення з мікрофазовим розділенням гідрофільної і гідрофобної складових і формуванням відповідних протонопровідних каналів.

Значення СОЄ синтезованих мембран лежить в межах 0,74-1,67 мекв/г, а водопоглинення – 65-200%.

Дані мембрани характеризуються аморфною структурою. На кривих температурної залежності теплоємності всіх зразків наявний один температурний перехід, що свідчить про гомогенність даних систем. Лише мембрана на основі АОЕ з  $n=5$  та прекурсорю (VIII) має гетерогенну структуру і характеризується двома температурами склування ( $T_g$ ): в низькотемпературній області при  $-34^\circ\text{C}$ , що відповідає склуванню олігоетерної складової, та  $89^\circ\text{C}$  в області позитивних температур, яка стосується склування епоксамінних блоків. Значення  $T_g$  розглянутих ОНК визначається їх будовою. В ряду ОНК на основі АОЕ з  $n=2$ , отриманий золь-гель конденсацією вихідного олігомера, вона дорівнює  $89^\circ\text{C}$ . Збільшення частки органічної складової шляхом конденсації вихідного АОЕ з прекурсором (VIII), до складу якого входить гнучкий олігоетерний блок, супроводжується зниженням величини  $T_g$  до  $32^\circ\text{C}$ . Зразки, які характеризуються більшою молекулярною масою вихідного АОЕ відзначаються і більш високими її значеннями ( $107\text{-}118^\circ\text{C}$ ).

До складу синтезованих нами мембран поряд з сульфогрупами входять фрагменти з протоноакцепторними групами  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  і третинний атом азоту, що при

## **Використання водню**

підвищених температурах повинно забезпечувати реалізацію механізму протонної провідності за рахунок сегментальної рухливості олігомерного ланцюга (механізм Гротгуса). В той же час сегментальна рухливість системи характеризується величиною  $T_g$ . Остання, як було показано вище, залежить від співвідношення органічної і неорганічної складових ОНК і ММ органічного фрагменту композиту. З порівняння величин протонної провідності досліджуваних сполук випливає, що вони корелюють зі значеннями  $T_g$ . Так, величина  $\sigma_{ds}$  для ОНК без названих допантив становить  $1,5 \cdot 10^{-4}$  См/см при  $120^\circ\text{C}$ . Введення до її складу ОНК додаткової неорганічної фази супроводжується зменшенням сегментальної рухливості олігоетерної складової і веде до підвищення значення її  $T_g$  та, відповідно, до зменшення  $\sigma_{ds}$  на порядок.

Максимальною величиною провідності характеризується сполука зі значенням  $T_g$   $32^\circ\text{C}$ . Таке низьке значення  $T_g$  в дослідженому ряду забезпечується введенням до складу ОНК додаткових оксиетильних ланок шляхом спільної конденсації вихідного оксиетильного прекурсорю з йоногенними групами (VII) та олігомерного прекурсорю (VIII). Даний зразок характеризується і найбільшим значенням  $\sigma_{dc}$  при кімнатній температурі  $2,0 \cdot 10^{-4}$  См/см. З подальшим підвищенням значень  $T_g$  ОНК, їх провідність поступово зменшується. Найменшого значення величина провідності набуває зразок з  $T_g$   $118^\circ\text{C}$ , яка при  $120^\circ\text{C}$  становить  $3,5 \cdot 10^{-7}$  См/см. Однак зі збільшенням довжини епоксидної складової відбувається фазове розділення системи, наслідком чого стає зменшення частки оксиетильних фрагментів, які беруть участь в процесі перенесення протону і, відповідно, зменшення величини протонної провідності до  $5,88 \cdot 10^{-6}$  См/см при  $120^\circ\text{C}$ .

Таким чином, розроблено спосіб отримання сульфокислотвмісних оліго(аміно етиленоксидів) з кінцевими амінними та епоксидними групами. На їх основі синтезовані прекурсорі різних типів, що містять у своєму складі триетоксисилільні групи. Методом золь-гель конденсації даних сполук були отримані термостабільні органо-неорганічні протонпровідні мембрани. Розроблено методи доування і модифікації даних мембран. Їхня протонна провідність знаходиться на рівні  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  См/см при температурі  $120^\circ\text{C}$  в сухому азоті. В зволоженому стані їхня провідність підвищується на 2-3 порядки.

### **Силікофосфатні протонпровідні золь-гель мембрани**

Силікофосфатні гібридні протонпровідні мембрани синтезували з використанням золь-гель технології на основі стандартного двостадійного кислотного каталізу[44]. Для синтезу використовувались тетраетоксисилан (ТЕОС), ортофосфорну

## Використання водню

кислоту ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), етиловий спирт як розчинник та  $\text{HCl}$  як каталізатор. Після гомогенізації золя і наступного гідролізу на певному етапі синтезу у реакційну суміш добавляли органічні та неорганічні модифікатори, такі як борна кислота(БК), триметилборат (ТМБ), гліцерин(ГЛ) та полііонени(ПІ). Ортофосфорна кислота використовувалась як електроліт, сполуки бору (БК та ТМБ) використовувались з метою покращення гідролітичної стійкості та термостабільності, гліцерин – як регулятор зволоження, полііонени – для підвищення провідності. Отримані ксерогелі сушили у вакуумі при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 24 г. Синтезовані зразки відрізнялись один від одного як співвідношенням вихідних компонентів, так і послідовністю введення основних компонентів в реакційну суміш в процесі синтезу гелів. Склади реакційних сумішей та кодування зразків представлено в таблиці 1.

Таблиця 1. Склад реакційних сумішей силікофосфатних ксерогелів

Позначення зразка	ТЕОС	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Гліцерин	$\text{H}_3\text{BO}_3$	ТМБ	ПІ
БК-0,2	1	1,5	0,6	0,2	–	–
БК-0,4	1	1,5	0,6	0,4	–	–
БК-1,6	1	1,5	0,6	1,6	–	–
ТМБ-0,3	1	3,3	–	–	0,3	–
ТМБ-1	1	3,3	–	–	1,0	–
ТМБ-2	1	3,3	–	–	2,0	–
ПІ1	1	1,5	0,6	1,6	–	ПІ1
ПІ2	1	1,5	0,6	1,6	–	ПІ2
ПІ3	1	1,5	0,6	1,6	–	ПІ3

Схема синтезу гібридних силікофосфатних золь-гель мембран і детальне описання представлено в [45].

Висушені ксерогелі подрібнювали до розмірів часточок 10-15 мкм. Мембрани для діелектричної спектроскопії готували пресуванням таблеток діаметром 16 мм і товщиною 0,05 мм з порошків ксерогелів, в які вводили з етилацетатного розчину 10 % полімерного в'язучого. Для рентгенографічних експериментів їх розміщували в кювети товщиною 0,2-0,3 мм з вікнами з лавсану товщиною 0,017 мм.

Вимірювання діелектричних характеристик та провідності проводили з використанням діелектричної спектроскопії реалізованої на базі моста змінного струму P5083. Виміри проводились в температурному інтервалі  $-40 - 140\text{ }^\circ\text{C}$  та частотному діапазоні  $10^2 - 10^5$  Гц. Аналіз отриманих результатів проводили, використовуючи формалізм діелектричної проникності ( $\epsilon$ ), електричних модулів (M) та імпедансів (Z)

## Використання водню

[46]. Спочатку із експериментальних результатів розраховувались значення дійсної  $\epsilon'$  та уявної  $\epsilon''$  частини комплексної проникності, використовуючи відповідно формули:  $\epsilon' = C/C_0$  та  $\epsilon'' = \epsilon' \omega R$ , де  $R$  та  $C$  – імпеданс (опір) та ємність вимірювального конденсатору із зразком,  $C_0$  – ємність пустого конденсатору,  $\omega$  – циклічна частота. Для визначення розподілу механізмів поляризації на поверхні та в об'ємі використовували формалізм імпедансів  $Z''(Z')$ , де  $Z' = M' / (\omega C_0)$ ,  $Z'' = M'' / (\omega C_0)$ . Ізотерми залежностей  $Z''-Z'$  в класичному варіанті являють собою півкола, що мають відхилення в низькочастотній області. Ці відхилення є наслідком поверхневих поляризаційних ефектів, які стають більш явними з підвищенням температури. При частотах нижчих за частоту, що відповідає мінімуму  $Z''$  поверхневі процеси домінують над об'ємними, а значення  $Z'$  цих мінімумів відповідають об'ємному опору матеріалу  $R_{dc}$ . З залежностей комплексного електричного опору була визначали провідність при постійному струмі  $\sigma_{dc}$ , використовуючи співвідношення  $\sigma_{dc} = d / (SR_{dc})$ , де  $d$  та  $S$  – товщина та площа зразка).

Температурні залежності значення протонної провідності силікофосфатних мембран при постійному струмі для силікофосфатних мембран модифікованих триметилборатом та борною кислотою представлені, відповідно, на рис. 1 та 2.

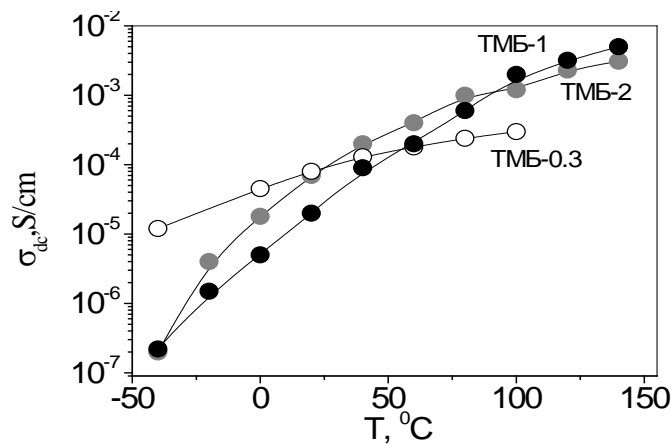


Рис. 1. Температурні залежності провідності постійного струму силікофосфатних мембран, модифікованих ТМБ

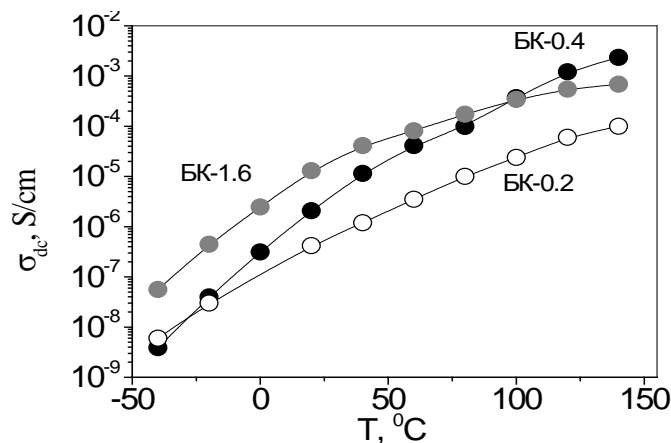


Рис. 2. Температурні залежності провідності постійного струму силікофосфатних мембран, модифікованих борною кислотою

## Використання водню

Як видно з представлених рисунків при модифікації силікофосфатних мембран сполуками бору (ТМБ, БК) провідність зростає з ростом температури у всьому діапазоні температур (-40-140 °С). Для температур вищих 100 °С провідність мембран досягає рівнів  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  См/см, що задовольняє функціональним вимогам протонної провідності для воднево-кисневих паливних комірок. Аналіз також показує, варіація типу модифікатора та його вмісту призводить до збільшення рівнів провідності більш ніж на порядок.

Для дослідження термостійкості силікофосфатні мембрани модифіковані сполуками бору відпалювали на протязі 2 год при температурах 80, 150, 200, 300 та 500°С. Залежності провідності при 80°С для систем модифікованих ТМБ представлено на рис. 3.

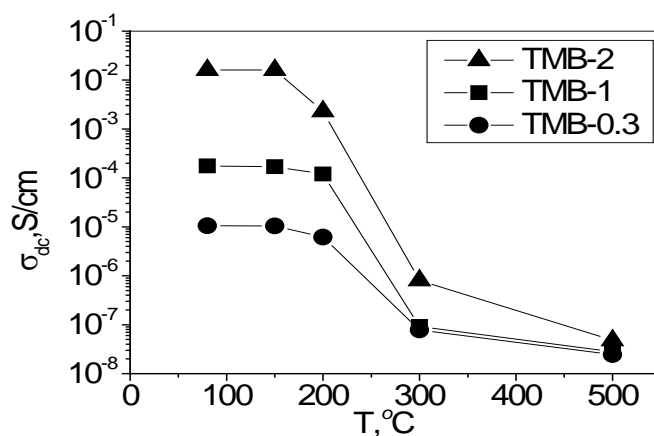


Рис. 3. Залежності провідності постійного струму силікофосфатних мембран при  $T=60$  °С від температури термообробки

Як видно із представленого рисунка провідність мембран практично не змінюється і залишається високою при термообробці до 150 °С. При термообробці за температури 200 °С спостерігається незначне зменшення провідності, але загальний рівень провідності залишається високим. При термообробці мембран при температурах вищих за 200 °С провідність мембран різко зменшується. Таким чином, дослідження термостабільності силікофосфатних мембран показали, що найбільшу термостабільність мають мембрани модифіковані триметилборатом (ТМБ-2) для яких спостерігаються високі рівні провідності  $\sim 10^{-2}$  С/см при термообробці 150-200 °С.

Для підвищення провідності силікофосфатні ксерогелі модифікували полііоненами різного типу. Температурні залежності провідності для мембран модифікованих ІІ представлені на рис. 4.



## Використання водню

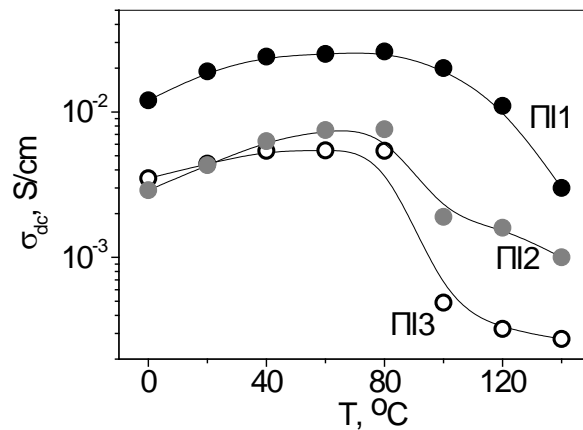


Рис. 4. Температурні залежності провідності постійного струму силікофосфатних мембран, модифікованих полііоненами

Як видно з рис. 4 модифікація ПІ призводить до збільшення провідності особливо в області кімнатних температур. Разом з тим дані мембрани не є термостійкими, оскільки при високих температурах (вищих за 80 °C) їх провідність зменшується більш ніж на порядок. Таким чином, силікофосфатні мембрани модифіковані полііоненами можуть ефективно працювати в області температур для паливних комірок з мембранами типу Nafion. Оскільки подібні мембрани працюють в умовах зволоження були проведені дослідження провідності мембран модифікованих додатково гліцерином в вологих умовах. В результаті було показано, що при відносній вологості 80% провідність мембран модифікованих ПІ і Гл може досягати рівнів  $\sim 10^{-1}$  См/см в інтервалі температур від 40 до 80 °C.

Оскільки золь-гель технологія дозволяє вводити в неорганічну сітку як модифікатори різні органічні та неорганічні молекули, то при формуванні структури вони можуть бути об'єднані на молекулярному рівні в різних співвідношеннях. Механічні властивості таких систем можуть змінюватись від крихкого до каучукоподібного стану. Для дослідження впливу умов формування силікофосфатних мембран модифікованих різними модифікаторами на їх функціональні властивості були проведені дослідження їх структури. Структурні дослідження проводили за допомогою малокутового рентгенівського дифрактометра з використанням камери типу Краткі в діапазоні кутів розсіяння від 0,02 до 4° в режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора. Використовували випромінювання мідного анода відфільтроване нікелевим фільтром та монохроматором повного зовнішнього відбиття. Для рентгенографічних експериментів висушені ксерогелі подрібнювали до розмірів часточок 10-15 мкм. і розміщували в кюветі товщиною 0,2-0,3 мм з вікнами з лавсану товщиною 0,017 мм.

## Використання водню

Як показали рентгеноструктурні дослідження структура силікофосфатних ксерогелів може бути охарактеризована в рамках фрактальної геометрії[47]. Для моделюванні профілів малокутового рентгенівського розсіяння (МКРР) використовували метод глобальних уніфікованих експоненціально-степеневих функцій, представлений в [48]. Цей метод дозволяє оцінювати як фрактальні розмірності мультифрактальних систем ( $d_m$  – масовий фрактал,  $d_s$  – поверхневий фрактал), так і характерні розміри структуроутворень ( $R_g$ ). Результати обробки експериментальних кривих МКРР з використанням формалізму основанийого на фрактальній геометрії для деяких силікофосфатних систем представлено в таблиці 2.

Таблиця 2. Значення структурних параметрів силікофосфатних золь-гель мембран

Зразок	Масовий фрактал	$R_{g1}$ , нм	Поверхневий фрактал	$R_{g2}$ , нм
	Фрактальна розмірність $d_m$		Фрактальна розмірність $d_s$	
БК-0.2	1.65	90	2	1450
БК -0.4	1.7	115	2	1800
БК -1.6	1.8	105	2	950
ТМБ-0.3	2	310	2.4	1050
ТМБ-1	2.4	210	2	1000
ТМБ-2	2.2	180	2.8	1000

Аналіз представлених в таблиці 2 результатів показує, що процеси структурювання всіх силікофосфатних систем можуть бути описані в рамках фрактальної агрегації. В той же час склад реакційної суміші золь-гель процесу та тип модифікаторів суттєво впливає на параметри фрактальної агрегації. Так на першому структурному рівні формуються фрактальні агрегати розгалуженого ( $d_m = 1,65$ ) або більш щільного ( $d_m = 2,4$ ) типу розміром від 90 до 310 нм. На другому рівні структуроутворення формуються крупні агломерати (~1 мкм) з гладкою ( $d_s = 2$ ) або шорсткуватою ( $d_s = 2,8$ ) поверхнею. Для оцінки впливу структури і морфології золь-гель систем на провідність були побудовані залежності провідності постійного струму від фрактальної розмірності, які представлені на рис. 5.

## Використання водню

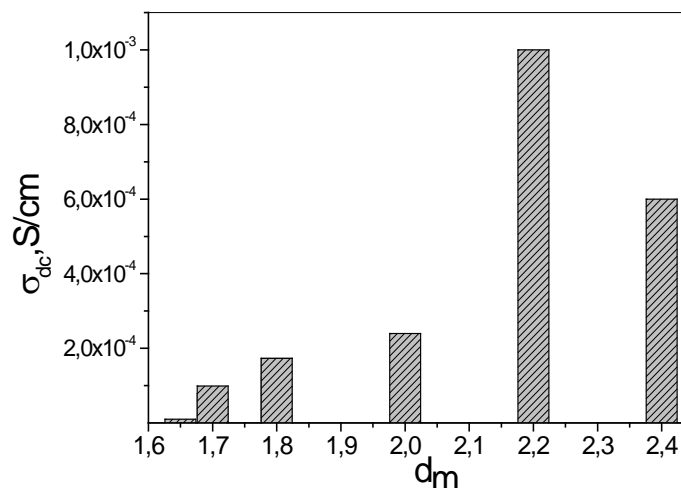


Рис. 5. Залежність провідності постійного струму від фрактальної розмірності силікофосфатних мембран.  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Як видно з представлених рисунків найвищі рівні провідності при температурі  $80^{\circ}\text{C}$  спостерігаються для систем з фрактальною розмірністю  $d_m=2,2$ . Більш детальний аналіз показав, що дана кореляція може дещо змінюватись з температурою. Так в області кімнатних температур ( $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) найвищі рівні провідності спостерігаються для золь-гель мембран з фрактальною розмірністю  $d_m=2,4$ . Залежність провідності постійного струму від типу модифікатора підтвердила зроблений раніше висновок про найвищі рівні провідності в області високих температур для систем модифікованих триметилборатом.

Таким чином, в результаті структурних та діелектричних досліджень силікофосфатних золь-гель мембран було показано, що використання модифікаторів різного типу, як високомолекулярних, так і низькомолекулярних може суттєво (на 2-3 порядки) змінювати рівні провідності систем даного типу. Встановлено, що модифікація силікофосфатних гібридних золь-гель систем сполуками бору значно підвищує їх термостабільність при збереженні високих рівнів провідності, яка при високих температурах ( $100\text{-}140^{\circ}\text{C}$ ) досягає рівнів близько  $10^{-2}\text{ S/cm}$ , а їх структура характеризується упорядкованістю масовофрактального типу.

### Перелік посилань

1. Протонообменные мембраны для водородно—воздушных топливных элементов / Ю.А.Добровольский, Е.В.Волков, А.В. Писарева, Ю.А. Федотов, Д.Ю. Лихачёв и А.Л.Русанов/ Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).—2006.—т. L.—№6.—С.95–102.

2. А.Л. Русанов, Д.Ю. Лихачёв, К. Мюллен. Электролитические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров // Успехи химии.—2002.—Т.9.—№71.—с.863-876.
3. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices / Antonio Salvatore Arico, Peter Bruce, Bruno Scrosati, Jean-Marie Tarascon, Walter Van Schalkwijk / *J. Nature materials*.—2005.—V.4.—p.366-377.
4. Высокотемпературные протонпроводящие мембраны на основе комплексов полимер–кислота / А.Ю. Лейкин, Е.Г. Булычёва, А.Л. Русанов, Д.Ю. Лихачёв / *Высокомолекулярные соединения*.—2006.—серия В.—Т.48.—№6.—с.1031-1040.
5. Martin Witner, Ralph J. Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? // *Chemical reviews*.—2004.—V.104.—№10.—p.4245-4269.
6. Nicholas W. Deluca, Yossef A. Elabd. Polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell: a review // *Journal of polymer science: part B: polymer physics*.—2006.—V.44.—p.2201-2225.
7. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C / Qingfeng Li, Ronghuan He, Jens Oluf Jensen, Niels J. Bjerrum / *Chem. Mater.*—2003.—V.15.—№26.—p.4896-4915.
8. Mastering sulfonation of aromatic polysulfones: crucial for membranes for fuel cell application / C. Lojoiu, M. Marechal, F. Chabert, J.-Y. Sanches / *Fuel Cells*.—2005.—V.5.—№3.—p.344-354.
9. Transport in proton conductors for fuel cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology / Klaus-Dieter Kreuer, Stephen J. Paddison, Eckhard Spoghr, Michael Schuster / *Chemical reviews*.—2004.—V.104.—№10.—p.4637-4678.
10. Kevin Urman, Joshua U. Otaigbe. New phosphate glass/polymer hybrids—Current status and future prospects // *Prog. Polym. Sci.*—2007.—V.32.—p.1462-1498. Та
11. Шилова О.А., Шилов В.В. Нанокпозиционные оксидные и гибридные органо – неорганические материалы, получаемые золь – гель методом. Синтез. Свойства. Применение // *Збірник наукових праць «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології»*.—2003.—Т.1—№1.—с.93.
12. M. Aparicio, Y. Castro, A. Duran. Synthesis and characterization of proton conducting styrene – co – methacrylate – silica sol – gel membranes containing tungstophosphoric acid // *Solid State Ionics*.—2005.—V.176.—p.333-340.
13. Proton – conducting methacrylate – silica sol – gel membranes containing tungstophosphoric acid / M. Aparicio, J. Mosa, M. Etienne, A. Duran / *Journal of Power Sources*.—2005.—V.145.—p.231-236.

14. Masayuki Nagai, Yosuke Chiba. Fabrication and evaluation of inorganic – organic composite protonic conductors using inorganic sols as a dispersoid // *Solid State Ionics*.—2005.—V.176.—p.2991-1995.
15. R. Thangamuthu, C.W. Lin. Preparation of gas diffusion electrodes using PEG/SiO<sub>2</sub> hybrid materials and the effect of their composition on microstructure of the catalyst layer and on fuel cell performance // *Journal of power sources*.—2006.—V.161.—p.160-167.
16. R.Thangamuthu, C.W. Lin. Membrane electrode assemblies based on sol – gel hybrid membranes—A preliminary investigation on fabrication aspects // *Journal of Power Sources*.—2005.—V.150.—p.48-56.
17. I. Honma, Y. Takeda, J.M. Bae. Protonic conducting properties of sol – gel derived organic/inorganic nanocomposite membranes doped with acidic functional molecules / *Solid State Ionics*.—1999.—V.120.—p.255-264.
18. Nikhil H. Jalani, Katherine Dunn, Ravindra Datta. Synthesis and characterization of Nafion<sup>®</sup> - MO<sub>2</sub> (M= Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells // *Electrochimica Acta*.—2005.—V.51.—p.553-569.
19. Homogeneous synthesis of PFSI/silica composite membranes for PEMFC operating at low humidity / R.Zeng, Y.Wang, S.Wang, P.K.Shen / *Electrochimica Acta*.—2007.—V.52.—p.3895-3900.
20. Vinod K. Shahi. Highly charged proton – exchange membrane: Sulfonated poly(ether sulfone) – silica polyelectrolyte composite membranes for fuel cell // *Solid State Ionics*.—2007.—V.177.—p.3395-3404.
21. Organic – inorganic composite membranes as addition of SiO<sub>2</sub> for high temperature – operation in polymer electrolyte membrane fuel cell / You Mee Kim, Seong Ho Choi, Heung Chan Lee, Ming Zi Hong, Keon Kim, Ho – In Lee / *Electrochimica acta*.—2004.—V.49.—p.4787-4796.
22. Methods for modifying proton exchange membranes using the sol – gel process / L.C. Klein, Y. Daico, M. Aparicio, F. Damay / *Polymer*.—2005.—V.46.—p.4504-4509.
23. Hybridization of Nafion membranes by the infusion of functionalized siloxane precursors / Marino Lavorgna, Leno Mascia, Giuseppe Mensitieri, Marianne Gilbert, Giuseppe Scherillo, Biagio Palomba / *Journal of Membrane Science*.—2007.—V.294.—p.159-168.
24. Organic–inorganic hybrid membrane: thermal stable cation–exchange membrane prepared by sol–gel method / Nagarale R.K., Gohil G.S., Vinod K., Shashi, Rangarajan // *Macromolecules*.– 2004. – V.37. – P.10023-10030.
25. Ruichun Jiang, H. Russell Kunz, James M. Fenton. Composite silica/Nafion<sup>®</sup> membranes prepared by tetraethylorthosilicate sol – gel reaction and solutin casting for direct methanol fuel cells // *Journal of Membrane Science* – 2006. – V.272. – P.116-124.

26. Synthesis, characterization, and conductivity measurements of hybrid membranes containing a mono – lacunary heteropolyacid for PEM fuel cell applications / David R. Vernon, Fanqin Meng, Steven F. Dec, D.L. Williamson, John A. Turner, Andrew M. Hering / *Journal of power sources.*—2005.—V.139.—p.141-151.
27. Silicotungstic acid/organically modified silane proton – conducting membranes / U. Lavrencic Strangar, B. Orel, J. Vince, V. Jovanovski, H. Spreizer, A. Surca Vuk, S. Hocevar / *J Solid State Electrochem.*—2005.—V.9.—p.106-113.
28. Proton – conducting sol – gel hybrids containing heteropoly acids / U. Lavrencic Strangar, N. Grosej, B. Orel, A. Schmitz, Ph. Colomban / *Solid State Ionics.*—2001.—V.145.—p.109-118.
29. I. Honma, S. Nomura, H. Nacajima. Proton conducting organic/inorganic nanocomposites for polymer electrolyte membrane // *Journal of Membrane Science.*—2001.—V.185.—p.83-94.
30. Organic/inorganic nano–composites for high temperature proton conducting polymer electrolytes / I.Honma, H.Nakajima, O.Nishikawa et al. / *Solid state ionics.*—2003.—V.162-163.—p.237–245.
31. Studies on microscopic structure of sol – gel derived nanohybrids containing heteropolyacid / Takayuki Nakanishi, Tomohisa Norisuye, Haruyoshi Sato, Tsuyoshi Takemori, Qui Tran – Cong – Miyata, Toshiya Sugimoto, Shigeki Nomura / *Macromolecules.*—2007.—V.40.—p.4165-4172.
32. Je – Deok Kim, Toshiyuki Mori, Itaru Honma. Proton exchange membrane with chemically tolerant organically modified zirconia // *Journal of Membrane Science.*—2006.—V.281.—p.735-740.
33. M. Aparicio, J. Mosa, A. Duran. Hybrid organic-inorganic nanostructured membranes for high temperature proton exchange membranes fuel cells (PEMFC)// *Jouranal of Sol – Gel Science and Technology.*—2006.—V.40.—p.309-315.
34. Preparation of proton – conductive inorganic – organic hybrid films from 3 – glycidoxypropyltrimethoxysilane and orthophosphoric acid/KiyoharuTadanaga, Hiroshi Yoshida, Atsunori Matsuda, Tsutomu Minami, Masahiro Tatsumisago / *Chem. Mater.*—2003.—V.15.—p.1910
35. L.Depre, J.Kappel, M.Popall. Inorganic – organic conductors based on alkylsulfone functionalities and their patterning by photoinduced methods // *Electrochimica Acta.*—1998.—V.43.—p.1301-1306.
36. Synthesis and characterization of proton – conducting sol – gel membranes produced from 1,4 – bis(triethoxysilyl)benzene and (3 – glycidoxypropyl)trimethoxysilane / M.

- Aparicio, J. Mosa, F. Sanchez, A. Duran/ *Journal of Power Sources.* – 2005. –V.151. – p.57-62.
37. Polymer electrolyte hybrid membranes prepared by radiation grafting of p – styryltrimethoxysilane into poly(ethylene – co - tetrafluorethylene) films / Jinhua Chen, Masaharu Asano, Yasunari Maekawa, Masaru Yoshida / *Journal of Membrane Science.*—2007.—V.296.—p.77-82
38. M. Aparicio, A.Duran. Hybrid organic/inorganic sol – gel materials for proton conducting membranes // *Jouranal of Sol – Gel Science and Technology.*—2004.— V.31.—p.103-107.
39. Inorganic – organic hybrid membrane with anhydrous proton conduction prepared from 3 – aminopropyltriethoxysilane and sulfuric acid by the sol – gel method / Teruaki Tezuka, Kiyoharu Tadanaga, Acitoshi Hayashi, Masahiro Tatsumisago // *J. American Chemical Society.* – 2007. – V.178. – P.705-708.
40. M.Michau, M.Barboiu. Self-organized proton conductive layers in hybrid proton exchange membranes, exhibiting high ionic conductivity // *Journal of materials chemistry.* – 2009. – 19, №34. – P.6124-6131.
41. Braja D. Ghosh, Kyle F. Lott, Jason E. Ritchie. Structural characterization of a sol-gel-prepared anhydrous proton-conducting electrolyte // *Chem. mater.* - 2006. – 18, №2– P.504-509.
42. Braja D. Ghosh, Kyle F. Lott, and Jason E. Ritchie. Conductivity dependence of PEG content in an anhydrous proton conducting sol-gel electrolyte // *Chem. Mater.* – 2005. – 17, №3 – P.661-669.
43. Structural characterization of a sol-gel-prepared anhydrous proton-conducting electrolyte / Braja D. Ghosh, Kyle F. Lott, Jason E. Ritchie / *Chem. mater.*—2006.—V.18.—p.504-509.
44. R. Edward Barker, JR. Mobility and conductivity of ions in and into polymeric solids // *Pure & Appl. Chem.*—1976.—V.46.—p.157-170.
45. Matsuda A., Hirata K., Tatsuminago M., Minami T. Proton-conductive composites composed of phosphoric acid-doped silica gel and organic polymers with sulfo- groups // *J.Ceram.Soc. Japan.*-2000.-Vol.108.-P.45-51.
46. Клепко В.В., Гомза Ю.П., Несін С.Д., Сорочинський В.П. Особливості фрактальної структури та протонної провідності силікофосфатних золь-гель нанокмполімерів//*Фізика конд. високомол. систем.*-2007.-Вип.12, с.60-65.
47. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylates)/water hydrogels // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.*-1995.-Vol.33.-P.1737-1750.

## ***Використання водню***

48. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А., Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры (Ч. II) (Киев: Академперіодика: 2004)
49. Beaucage G. Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension // J. Appl. Cryst. 1995.- Vol.28.-P.134-146.



### **3.2. НАНОКОМПОЗИЦІЙНІ КАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

Однією із основних умов переходу до водневої енергетики є, зокрема, створення надійних і економічно привабливих паливних елементів (ПЕ). Відомі на теперішній час воднево-кисневі ПЕ за технічним рівнем знаходяться на порозі масової комерціалізації, проте їх висока вартість в значній мірі стримує цей процес. Висока ціна ПЕ визначається перш за все необхідністю використання платинових каталізаторів у процесі перетворення в електричну енергію палива (водню) і окислювача (кисню). Поряд з головним недоліком платини – високою вартістю, слід зазначити також обмеженість її світових запасів та короткий термін служби ПЕ через отруєння платинових каталізаторів домішками окису вуглецю і сірковмісних сполук. Тому надзвичайно важливим для створення конкурентоздатних воднево-кисневих ПЕ є розробка нової генерації ефективних доступних електрокаталізаторів, зокрема відновлення кисню, які б за рахунок мінімального вмісту коштовних металів, або за їх повної відсутності мали б низьку собівартість, а також були б здатні стабільно функціонувати у водних електролітах в широкому інтервалі рН.

Основними підходами до зниження вартості електрокаталізаторів для ПЕ, які на даний час розроблюються у світі, є зниження вмісту платини та використання каталізаторів за її відсутності [1]. Особливо це стосується каталізаторів катодного процесу в ПЕ, оскільки повільна реакція відновлення кисню (РВК) потребує набагато більшого вмісту платини в каталізаторі, ніж швидке окислення водню на аноді [2].

Для зменшення вмісту Pt в каталізаторі або каталітичному шарі передусім використовують сплави на основі платини [3], частинки типу ядро-оболонка, де благородний метал (ядро) обгорнутий тонкою оболонкою платини [4], або використовують наноструктуровані підкладки, наприклад вуглецеві нанотрубки, для підвищення дисперсності платини та забезпечення ефективності транспорту в

## **Використання водню**

каталітичному шарі [5]. Незважаючи на значний прогрес у створенні таких електрокаталізаторів проблема їх високої вартості залишається не вирішеною.

В свою чергу для заміни платини в електрокаталізаторах для РВК існують два основних підходи [6]. Перший базується на використанні замість платини інших благородних металів або сплавів на їх основі (в першу чергу Pd [7] або Ru [8]). Альтернативою є застосування матеріалів де благородні метали не використовуються взагалі: сплавів на основі перехідних металів, різних халькогенідів, а також метал-N4 макроциклів (фталоціанінів, порфіринів, основ Шифа тощо на основі Fe, Co, Ni або Cu [1]). Головним недоліком електрокаталізаторів на основі метал-N4 макроциклів є їх низька стабільність в кислому середовищі (або умовах кислого оточення катода при функціонуванні ПЕ з полімерним електролітом) [9, 10]. Термообробка шляхом піролізу підвищує стабільність таких каталізаторів [11], однак каталітична активність в РВК навіть найбільш ефективних серед них піролізованих метал-порфіринів на основі заліза та кобальту [11-13] все ще помітно поступається традиційним платиновим каталізаторам [1, 6].

Серед функціональних матеріалів нового покоління в останні роки все більшу увагу дослідників привертають органічні електропровідні полімери (ЕПП) і композиційні матеріали на їх основі, що мають широкий комплекс унікальних властивостей [15-20]. Редокс-активність і висока електропровідність, що притаманні ЕПП, пояснюють особливий інтерес до електрохімічних аспектів застосування таких матеріалів, зокрема, для розробки хімічних джерел струму, енергоперетворюючих систем, суперконденсаторів, електрохімічних сенсорів, електрокаталізаторів різних процесів тощо [15-17, 20]. В роботах [17, 21] знайдено, що поліанілін (ПАН), поліпірол (ППі) та інші ЕПП можуть проявляти електрокаталітичні властивості у РВК, що є передумовою можливості створення на їх основі електрокаталізаторів даного процесу. Для підвищення ефективності полімерних електрокаталізаторів у РВК запропоновано використовувати специфічні допанти ЕПП – гетерополікислоти типу Кеггіна (ГПК) [22, 23]. Молекулярна дисперсія каталітично активних частинок (так званих «Кеггіновських одиниць») в матриці ЕПП, що утворюється при цьому, сприяє збільшенню каталітичної активності даних матеріалів у РВК в порівнянні з ЕПП, допованих традиційними допантами.

Як відомо, гібридні наноконкомпозити на основі ЕПП і оксидів перехідних металів за рахунок наноструктурування і взаємодії між компонентами можуть мати високі значення різних функціональних характеристик (електрохімічних, магнітних, оптичних і ін.), що недосяжні для окремих індивідуальних компонент [18-20]. Зокрема раніш нами було знайдено [24, 25] що трьохкомпонентні наносистеми типу гість–хазяїн на

## **Використання водню**

основі ПАН, ГПК і оксиду ванадію (ПАН-ГПК/ $V_2O_5$ ) здатні виступати як електрокаталізатори РВК і проявляти більш високу електрокаталітичну активність в порівнянні з ПАН, допованим ГПК.

Іншою можливістю для створення електрокаталізаторів на основі ЕПП є використання полімеру в якості матриці-носія різних каталітично активних сполук, наприклад, метал-фталоцианінових комплексів [14, 26, 27], кобальту [6, 28], а також класичного електрокаталізатору РВК – платини [16, 17, 29, 30]. В останньому випадку такий підхід дозволяє знизити вміст благородного металу в каталізаторі, однак при цьому залишається невирішеним питання стабільності таких матеріалів [17]. Наприклад, в роботі [29] показано, що висока активність електрокаталізаторів типу ЕПП - наночастинки платини призводить в процесі їх функціонування до надокислення та деградації полімеру.

Враховуючи викладене вище, уявляло інтерес використати одночасно обидва підходи для з'ясування можливості створення біфункціональних наноконкомпозитів, які б об'єднували в одному матеріалі властивості, що притаманні, з одного боку, наноконкомпозитам на основі ЕПП, допованих ГПК, та оксидів перехідних металів [24, 25], а з іншого – конкомпозитам ЕПП з нанорозмірною платиною [16, 17, 29, 30]. На нашу думку, такі конкомпозити за рахунок спільної каталітичної дії різних компонентів були б здатні виявляти високу електрокаталітичну активність у РВК при значно меншому вмісті платини порівняно з відомими системами типу ЕПП-Pt, маючи при цьому більшу стабільність.

Завдяки своїм властивостям ЕПП здатні не тільки виступати компонентом гібридних органічно-неорганічних електрокаталізаторів для традиційних ПЕ. Вони також є ефективними субстратами для іммобілізації біоматеріалів (зокрема ферментів різних класів) [31], що обумовлює можливість використання систем ЕПП-фермент в якості електрокаталізаторів для воднево-кисневих біопаливних елементів, зокрема, при використанні оксидаз, для катодного процесу [32, 33]. Біопаливні елементи на основі ферментів, що функціонують за температур 20-40°C та близьких до нейтрального рН мають ряд переваг перед традиційними ПЕ. Зокрема, ферменти є повністю відтворюваними каталізаторами та їх виробництво здатне забезпечити зростаючий попит на ПЕ; вартість ферментів за їх масового виробництва суттєво зменшується; ферментні електроди не отруюються домішками CO та  $H_2S$ , що присутні у паливі (водні); ферменти каталізують тільки притаманні ним реакції, тому кросовер газів не призводить до зменшення КПД перетворення енергії [34]. Однак роботи із

## Використання водню

створення біогібридних каталітичних систем на основі ЕПП для ПЕ є до теперішнього часу нечисельними, хоча перспективність такого напрямку не викликає сумнівів.

Таким чином, метою даного дослідження була розробка методів виготовлення та одержання наноконпозиційних електрокаталізаторів відновлення кисню для паливних елементів на основі ЕПП (ПАН, ППі), допованих ГПК ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  – ФМК;  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  – ФВК), та оксидів перехідних металів ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  та  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) із зниженим вмістом благородного металу (Pt, Pd) або за їх відсутності, а також композитів типу ЕПП–фермент, вивчення їх будови, фізико-хімічних характеристик, та електрокаталітичної активності в процесі відновлення кисню.

### Експериментальна частина

Наноконпозити на основі  $\text{V}_2\text{O}_5$  і ПАН, допованого ГПК (ПАН-ГПК/ $\text{V}_2\text{O}_5$ ), одержували шляхом взаємодії водного колоїдного розчину ПАН, допованого відповідною ГПК, з водним золем  $\text{V}_2\text{O}_5$  [35], а наноконпозити на основі ППі – ППі-ГПК/ $\text{V}_2\text{O}_5$  – шляхом інтеркаляційної полімеризації мономеру (аддукта піролу з ГПК) *in situ* усередину галерей нанорозмірного  $\text{V}_2\text{O}_5$ , використовуючи окислювальну здатність останнього, по аналогії з [36]. Наноконпозити ЕПП-ГПК/ $\text{TiO}_2$  та ЕПП-ГПК/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  одержували окислювальною полімеризацією аніліну або піролу у водно-ацетонітрильному розчині ГПК (ФВК або ФМК), в якому були дисперговані комерційно доступні голкоподібні частинки  $\text{TiO}_2$  з середнім розміром (діаметр:довжина)  $\sim 10:40$  нм або сферичні наночастинки  $\text{Co}_3\text{O}_4$  з середнім розміром 20-30 нм.

При одержанні біфункціональних наноконпозитів типу ЕПП-ГПК/оксид/Pt відповідний наноконпозит ЕПП-ГПК/оксид просочували водним розчином  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (із розрахунку вмісту платини в кінцевому композиті 5 мас. %) з наступним відновленням іонів платини до нанорозмірного металу шляхом інтенсивного перемішування матеріалу або в розчині етиленгліколю ( $140^\circ\text{C}$ ), який водночас виступав розчинником і відновником (по аналогії з [37]), або в 30% розчині формаліну ( $80^\circ\text{C}$ ), по аналогії з [38]. Для введення нанорозмірного паладію (до 5 мас. %) у біфункціональні наноконпозити ЕПП-ГПК/оксид/Pd проводили просочення композитів ЕПП-ГПК/оксид золем паладію, з наступним висушуванням зразка та його відмивкою від ПАР. Водний золь Pd, при цьому, одержували шляхом відновлення  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  гідрохлоридом гідразину у водному розчині, що містив натрієву сіль додецилбензолсульфоїкислоти [39].

## **Використання водню**

Методики одержання композиційних плівок типу ЕПП-фермент наведено у відповідному розділі даної статті.

Мікрофотографії синтезованих матеріалів були одержані за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа TEM125K (SELM) та скануючого електронного мікроскопу (Ultra Zeiss 55 Gemini FE-SEM). Рентгенограми порошкоподібних зразків нанокompatитів були отримані на дифрактометрі D8 ADVANCE (Bruker) для  $2\theta \geq 2^\circ$  з використанням фільтрованого  $\text{Cu}_\alpha$ -випромінювання ( $\lambda = 0,154$  нм), при цьому точність визначення міжплощинних відстаней складала  $0,1 \text{ \AA}$ . ІЧ-спектри зразків реєструвалися в таблетках KBr на ІЧ-Фур'є спектрометрі SPECTRUM ONE (Perkin Elmer) з точністю  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ . Електрохімічні та електрокаталітичні властивості нанокompatитів досліджували на комп'ютеризованому електрохімічному комплексі на базі потенціостату ПІ-50-1 з використанням триелектродної неподіленої комірки (робочий електрод – скловуглецевий,  $S=0,03 \text{ см}^2$ , допоміжний електрод – платинова сітка, електрод порівняння – хлорсрібний). Як електроліти використовувалися  $0,1\text{M}$  водна  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і фосфатний буферний розчин з рН 5,4; швидкість сканування потенціалу складала  $50$  і  $10 \text{ мВ/с}$ . Похибка вимірювань електрохімічних характеристик складала  $\pm 5 \%$ . Для оцінки електрокаталітичної активності нанокompatитів проводили аналіз кривих електрокаталітичного відновлення кисню, що уявляли собою різницю між катодним гілками циклічних вольтамперограм (ЦВА), записаних в присутності та відсутності кисню повітря. Нанокompatити наносили на робочий електрод втиранням (у випадку нанокompatитів на основі  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), у вигляді електродної маси на основі вуглецевої сажі, зв'язуючого (водної емульсії фторопласту) та відповідного нанокompatиту, а також у вигляді композиційних плівок з нафіоном.

## **Результати та їх обговорення**

### ***Нанокompatиційні електрокаталізатори відновлення кисню на основі електропровідних полімерів, оксидів перехідних металів та гетерополікислот***

Одержані методом скануючої електронної мікроскопії мікрографи нанокompatитів ЕПП-ГПК/ $\text{V}_2\text{O}_5$  підтверджують, що сполуки уявляють з себе гомогенну фазу, що відрізняє їх від механічних сумішей, і свідчать про збереження шаруватої структури оксиду та нанорозмірності компонент в композитах (рис. 1 а), а зображення, що одержані в характеристичному рентгенівському випромінюванні елементів – про рівномірність розподілення частинок платини в композитах ЕПП-ГПК/ $\text{V}_2\text{O}_5$ /Pt.

## Використання водню

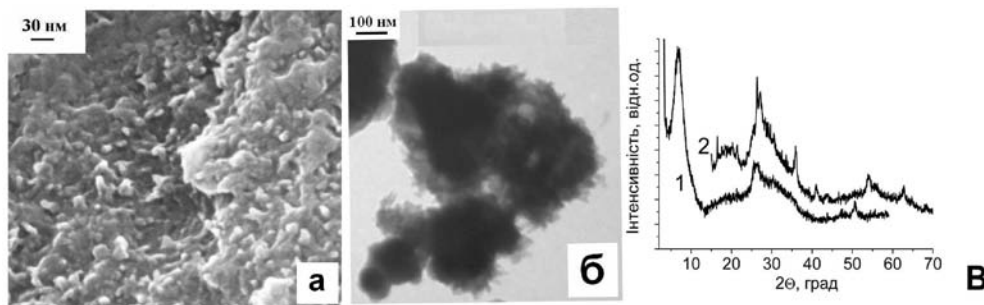


Рис. 1. Мікрографи нанокompозитів: а – ППі·ФВК/ $V_2O_5$  (СЕМ), б – ПАН·ФВК/ $TiO_2$  (ТЕМ) та відповідні спектри рентгенівської дифракції (в): ППі·ФВК/ $V_2O_5$  (1), ПАН·ФВК/ $TiO_2$  (2)

За даними, що одержані методом трансмісійної електронної мікроскопії, в композитах на основі ЕПП з нанорозмірними частинками  $TiO_2$  або  $Co_3O_4$  полімер “обгортає” достатньо агреговані наночастинки оксидів, утворюючи гібридні агломерати (рис 1 б). У випадку відповідних біфункціональних нанокompозитів, зокрема, що вміщують платину, на мікрофотографіях, спостерігаються ізольовані наночастинки металу розміром 2-4 нм.

На підставі результатів досліджень нанокompозитів ЕПП·ГПК/оксид і ЕПП·ГПК/оксид/Pt(Pd) методом рентгенівської дифракції нами встановлені суттєві відмінності між будовою нанокompозитів на основі  $V_2O_5$  та інших оксидів ( $TiO_2$ ;  $Co_3O_4$ ). Положення піків на дифрактограмах нанокompозитів ЕПП·ГПК/ $V_2O_5$  дозволяє зробити висновок про інтеркаляцію макромолекул в міжшарові галереї частинок оксиду з утворенням нанокompозитів типу гість-хазяїн, в той час як аналогічні нанокompозити на основі  $TiO_2$  або  $Co_3O_4$  не є сполуками інтеркаляційного типу, оскільки ЕПП не здатні проникнути всередину наночастинок даних оксидів через співставимі величини їх міжшарового простору і лінійні розміри макромолекул.

Зокрема, дифрактограма синтезованого нанокompозиту ПАН·ФВК/ $V_2O_5$  (рис 1 в) включає піки, що обумовлені відбиваннями від різних атомних площин частинок  $V_2O_5$  і дифузні смуги з максимумами в області  $19^\circ$  і  $30^\circ$ , які пов'язані з полімерними ланцюгами [35]. Розрахована на підставі положення (001) рефлексу від частинок  $V_2O_5$  міжплощинна відстань  $d_{001}$  у нанокompозиті складає  $13,8 \text{ \AA}$  і перевищує відповідне значення для ксерогелю  $V_2O_5$  ( $11,6 \text{ \AA}$  з урахуванням моношару води, який має товщину  $2,8 \text{ \AA}$  [36]) на  $2,2 \text{ \AA}$ , що може свідчити про інтеркаляцію полімеру всередину галерей оксиду. Таке розширення галерей добре узгоджується з отриманими раніш значеннями для композитів гість-хазяїн на основі  $V_2O_5$  і ПАН, допованого ФМК, камфорасульфокислотою або неорганічними кислотами з аніонами малого розміру (відповідно  $2,25$ ,  $2,45$  і  $2,05 \text{ \AA}$  [24, 40, 41]). Враховуючи, що при утворенні композитів

## Використання водню

інтеркаляційного типу між ЕПП і оксидом ванадію (V) один шар води, що знаходиться між шарами  $V_2O_5$ , може заміщатися моношаром полімеру [36], внесок ПАН в міжшарову відстань складає  $5,0 \text{ \AA}$ . Таке збільшення міжплощинної відстані може вказувати на паралельне розташування полімерних ланцюгів між площинами  $V_2O_5$  [36, 42] і відсутність об'ємних аніонів-допантів ФВК всередині частинок  $V_2O_5$  композиту [24].

Наноккомпозити ЕПП-ГПК/оксид на основі  $TiO_2$  або  $Co_3O_4$  складаються з полікристалічної складової (внесок нанорозмірних оксидів) та аморфної складової (внесок ЕПП). Положення піків, які пов'язані з оксидами перехідних металів на дифрактограмах таких композитах, та їх відносні інтенсивності практично аналогічні відповідним індивідуальним оксидам, що свідчить про те, що при формуванні наноккомпозитів не відбувається модифікація структури оксидів. В той же час, нанокристалічні оксиди перешкоджають кристалізації макромолекул [43, 44]: ЕПП адсорбується на поверхні наночастинок оксиду і полімерні ланцюги є „прив'язаними” до поверхні оксиду, що обумовлює зниження ступеню їх кристалічності. Наприклад в наноккомпозитах на основі ПАН (рис. 1 в) присутні лише дифузні смуги з максимумами в області  $19 (100)$  і  $26,5^\circ (110)$ , які відносяться, відповідно, до паралельної та перпендикулярної періодичності полімерних ланцюгів [45], причому смуги є порівнянні за своєю інтенсивністю, що свідчить про достатньо високий ступінь допування ПАН в наноккомпозиті [43, 45].

Слід зазначити, що незалежно від хімічної природи ЕПП, ГПК та оксиду перехідного металу, на дифрактограмах наноккомпозитів ЕПП-ГПК/оксид не знайдено піків дифракції від яких-небудь кристалічних форм ГПК, що, ймовірно, пов'язано з включенням Кеггінівських одиниць в полімерну матрицю [46-48], а на дифрактограмах біфункціональних наноккомпозитів ЕПП-ГПК/оксид/Pt(Pd) присутні характерні для наночастинок Pt або Pd піки, які є малоінтенсивними, ймовірно через незначний вміст металу в зразках.

Проведений порівняльний аналіз смуг поглинання в ІЧ-спектрах одержаних наноккомпозитів дозволяє стверджувати, що введення наночастинок благородних металів в наноккомпозити ЕПП-ГПК/оксид при використаних нами синтетичних підходах не спричиняє істотних змін в будові біфункціональних наноккомпозитів ЕПП-ГПК/оксид/Pt(Pd). В ІЧ-спектрах усіх наноккомпозитів присутні найбільш інтенсивні піки, що характерні для гетерополіаніонів ФВК або ФМК –  $1052-1081 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{P-O}$ ;  $975-978 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{W=O}$ ;  $957-961 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{Mo=O}$ ;  $885-896 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{W-O-W}$ ;  $871-880 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{Mo-O-Mo}$  [49], що вказує на присутність специфічних допантів в синтезованих сполуках та

## Використання водню

збереження в них структурної ідентичності Кеггіновських одиниць [46]. Характеристичні смуги в області 500-1000 нм є внеском в ІЧ спектри нанокompозитів іншої складової – відповідного оксиду. В області 1100-1600  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ-спектрах нанокompозитів присутні основні характеристичні смуги ЕПП, які відповідають окисленому електропровідному стану ПАН (сіль емеральдіну) – при 1570-1577, 1467-1494, 1301-1303, 1235-1244 і 1130-1144  $\text{cm}^{-1}$  [25] або ППі – 1558, 1471, 1285-1330, 1193  $\text{cm}^{-1}$  [50].

Високодopований стан ЕПП в композитах на основі ПАН підтверджується відсутністю смуги в області 1160  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає коливанням N=Q=N фрагментів депротонованої основи емеральдіну, що узгоджується з даними, які одержані нами методом рентгенівської дифракції. Слід зазначити, що в ІЧ спектрі нанокompозиту ПАН·ФВК/TiO<sub>2</sub>, в порівнянні з вихідним ПАН·ФВК, має місце зсув (на 4-8  $\text{cm}^{-1}$ ) смуг, що відповідають коливальним модам C=C, C=N і C-N в область більших хвильових чисел, з одночасним зсувом в область менших хвильових чисел смуги, яка пов'язана з валентними коливаннями N-H (на 35  $\text{cm}^{-1}$ ). На наш погляд [35], даний факт може бути обумовлений двома причинами. По-перше, відомо, що титан, який входить до TiO<sub>2</sub>, виявляє тенденцію до утворення координаційних сполук з атомами азоту полімерного ланцюга [43], що може не тільки обмежувати рухливість ланцюгів ПАН, як було відзначено при дослідженні композитів методом рентгенівської дифракції, але й приводити до посилення C=C, C=N і C-N зв'язків в композитах з одночасним ослабленням N-H зв'язків. По-друге, внесок у зсув смуг може вносити утворення водневих зв'язків між поверхнею нанорозмірного оксиду титану та N-H групами макромолекул ПАН. Подібний ефект, який раніш був описаний в ряді робіт, де досліджувались нанокompозити на основі ПАН та TiO<sub>2</sub> [43, 44, 51], спостерігається для всіх нанокompозитів на основі ПАН, незалежно від хімічної природи оксиду та ГПК.

На підставі проведених методом циклічної вольтамперометрії досліджень редокс-властивостей нанокompозитів ЕПП ГПК/оксид і ЕПП ГПК/оксид/Pt(Pd) встановлено, що дані сполуки є електрохімічно активними матеріалами і здатні до оборотних редокс-перетворень, як в 0,1 М водній H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, так і в фосфатному буферному розчині з рН 5,4 в області потенціалів -0,6÷1,0 В, причому їх електрохімічна активність зменшується при підвищенні рН електроліту. При тривалому циклюванні нанокompозитів у зазначеній області потенціалів не відзначено суттєвого зменшення струмів анодних та катодних піків на циклічних вольтамперограмах (ЦВА), а також їх дрейфу, що свідчить про відсутність обміну аніонів ГПК на аніони електроліту.

Для нанокompозитів ЕПП ГПК/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, незалежно від рН електроліту, характерна наявність на ЦВА широких погано розділених піків, форма і положення яких



## Використання водню

відрізняються від суперпозиції ЦВА ксерогелю  $V_2O_5$  і допованого ЕПП [35], що, з одного боку, не дозволяє однозначно розділити внесок окремих компонентів в редокс-процес композитів, а з іншого – свідчить про те, що синтезовані композити не є чисто механічною сумішшю складових і їх електрохімічна активність визначається сукупністю електронних переходів між редокс-центрами різних компонентів [24, 35].

Для нанокompозитів неінтеркаляційного типу на основі ЕПП та  $TiO_2$  або  $Co_3O_4$  ЦВА дещо відрізняються від розглянутих вище для ЕПП·ГПК/ $V_2O_5$ . Зокрема, в кислому електроліті для нанокompозитів на основі ПАН (рис. 2 а) на ЦВА в області позитивних потенціалів присутні піки, що відповідають переходам між різними редокс-станами ЕПП (лейкоемeraldін- емеральдін та емеральдін-нігранілін): в анодній області при 200÷250 мВ та 680÷740 мВ, в катодній – 5÷50 мВ та 560÷610 мВ, а при більш від'ємних потенціалах мають місце піки, що характерні для редокс-переходів у відповідних аніонах-допантах ГПК. У випадку нанокompозитів на основі ППі на ЦВА поряд з редокс-переходами, що характерні для ГПК, присутня пара погано розділених піків, що відповідають процесу допування-дедопування ЕПП. Суттєве поширення типових для ЕПП піків на ЦВА нанокompозитів ПАН·ГПК/оксид та ППі·ГПК/оксид, згідно сучасних уявлень [51-54], може бути інтерпретовано як результат взаємодії між полімерною матрицею та інкорпорованими в неї наночастинками оксидів, що узгоджується, зокрема, з даними, які отримані методом ІЧ-спектроскопії для нанокompозитів на основі ПАН.

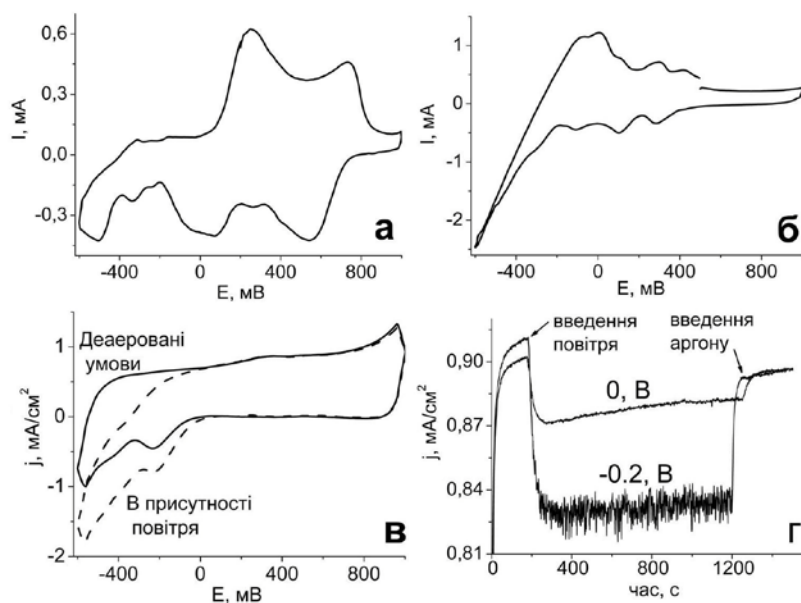


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми нанокompозитів ПАН·ФВК/ $TiO_2$  (а), ППі·ФМК/ $Co_3O_4/Pt$  (б), ППі·ФВК/ $TiO_2$  (в) та хроноамперограми нанокompозиту ПАН·ФМК/ $TiO_2/Pt$  (г). Електроліт – 0,1 М  $H_2SO_4$

## Використання водню

Для всіх біфункціональних наноконкомпозитів ЕПП-ГПК/оксид/Pt(Pd) в 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  поряд з погано розділеними піками в позитивній області потенціалів (редокс-переходи в ЕПП) характерна наявність на ЦВА значних струмів в області негативних потенціалів нижче -0,2 В відн. Ag/AgCl (рис. 2 б), які ймовірно пов'язані з відновленням протонів електроліту до водню, що промотують наночастинки благородного металу в складі композитів, а також достатньо широкий анодний пік в області -0,24÷0,10 В, що може бути обумовлений адсорбцією водню на розподілених в наноконкомпозиті частинках платини або паладію [38, 55]. На відміну від кислого електроліту в фосфатному буфері відсутня суттєва різниця у формі та положенні максимумів піків на ЦВА між біфункціональними наноконкомпозитами і відповідними сполуками, що не містять частинок благородного металу.

Всі одержані наноконкомпозити здатні не тільки до оборотних редокс-перетворень, але і виявляють електрокаталітичні властивості у РВК, про що свідчать поява електрокаталітичного струму на катодній гілці в ЦВА при введенні в систему повітря, а також одержані результати за допомогою методу хроноамперометрії в аерованих та деаерованих електролітах (рис. 2 в, г). Для оцінки електрокаталітичної активності в РВК наноконкомпозитів вивчено залежність електрокаталітичних струмів (різниця між катодними струмами в ЦВА записаній при продувці електрохімічної комірки повітрям і в деаерованих умовах) від прикладеного потенціалу. В результаті проведених досліджень було встановлено, що каталітична активність (величини каталітичного струму та потенціалу його виникнення) електрокаталізаторів в РВК залежить від різних факторів (складу, хімічної природи неорганічного оксиду, ЕПП та ГПК, наявності у складі матеріалів нанорозмірних Pt або Pd, а також рН електроліту). Слід зазначити, що електрокаталітична активність підкладки (скловуглець) та „холостої” катодної маси (ацетиленова сажа + фторопласт) в РВК в умовах проведення процесу при різних рН невисока і основний внесок в струмоутворюючий процес вносить електрохімічне відновлення кисню на композитних електрокаталізаторах.

Активність в РВК наноконкомпозитів одного типу (на основі  $\text{TiO}_2$  та  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) є порівнянною і різниця, яка все ж має місце, обумовлена на нашу думку сукупністю та взаємним впливом (каталітичними ефектами) оксидів та інших складових – ЕПП та ГПК. Так, наприклад, наноконкомпозити на основі ППі та  $\text{TiO}_2$  відрізняються за інші більш позитивними (на 200-300 мВ) значеннями потенціалу виникнення каталітичного струму, а наноконкомпозити на основі ПАН та  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – більшими ніж в 2 рази каталітичними струмами.

## Використання водню

Більш однозначним є вплив на електрокаталітичні властивості в РВК хімічної природи ЕПП – однієї з важливих складових нанокompatитів ЕПП·ГПК/оксид. В кислому електроліті нанокompatити на основі ППі, в більшості випадків, є активнішими за аналогі на основі ПАН (рис. 3 а), що виявляється у більших ніж у 2-4 рази каталітичних струмах та, як правило, зсуві потенціалу їх виникнення в анодну область. В той же час, у фосфатному буферному розчині вплив природи ЕПП на електрокаталітичну активність матеріалів є незначним.

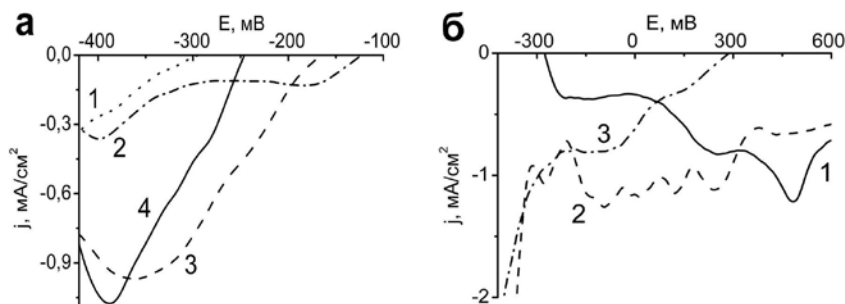


Рис. 3. Криві електрокаталітичного відновлення кисню на модифікованому нанокompatитами скловуглецевому електроді, що одержані за умов насичення повітрям в 0,1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: а – ПАН·ФВК/С<sub>о</sub><sub>3</sub>О<sub>4</sub> (1), ПАН·ФМК/С<sub>о</sub><sub>3</sub>О<sub>4</sub> (2), ППі·ФВК/С<sub>о</sub><sub>3</sub>О<sub>4</sub> (3), ППі·ФМК/С<sub>о</sub><sub>3</sub>О<sub>4</sub> (4); б – ПАН·ФВК/ТіО<sub>2</sub>/Pt (1), ППі·ФМК/С<sub>о</sub><sub>3</sub>О<sub>4</sub>/Pt (2), ППі·ФМК/С<sub>о</sub><sub>3</sub>О<sub>4</sub>/Pd (3)

Відомо, що молекулярна дисперсія каталітично активних частинок (так званих „Кеггіновських одиниць”), що утворюється в матриці ПАН або ППі при їх допуванні такими специфічними допантами як ГПК, сприяє збільшенню ефективності електрокаталітичного відновлення кисню [23], порівнянно з ЕПП допованими традиційними допантами. Для з'ясування впливу типу ГПК на електрокаталітичні властивості композитів ЕПП ГПК/оксид нами проведено порівняльне дослідження електрокаталітичних властивостей в кислому електроліті нанокompatитів ЕПП·ГПК/оксид, одержаних із застосуванням в якості допantu ЕПП 12-фосфорвольфрамової (ФВК) та 12-фосформолібденової (ФМК) кислот. Для нанокompatитів на основі С<sub>о</sub><sub>3</sub>О<sub>4</sub> було встановлено, що хімічна природа специфічного допantu помітно впливає на електрокаталітичні характеристики сполук (рис. 3 а), причому в залежності від типу ЕПП такий вплив є різним. У випадку нанокompatитів на основі ПАН, заміна ФВК на ФМК призводить як до збільшення каталітичних струмів, так і до позитивного зміщення потенціалу їх появи (на 170 мВ). Навпаки, для нанокompatитів на основі ППі зміщення в анодну область потенціалу появи каталітичних струмів (на 80 мВ) має місце при заміні ФМК на ФВК, хоча при цьому

## Використання водню

величини каталітичних струмів для двох зразків є порівнянними. Для нанокompatитів на основі інших оксидів ( $\text{TiO}_2$  та  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) також відзначено вплив хімічної природи ГПК на електрокаталітичні властивості сполук в РВК. Причому, незалежно від типу полімеру, для нанокompatитів ЕПП-ГПК/ $\text{TiO}_2$  характерно збільшення електрокаталітичної активності при застосуванні ФМК замість ФВК, в той час як для нанокompatитів на основі  $\text{V}_2\text{O}_5$  має місце протилежний ефект – підвищення активності електрокаталізаторів при переході від ФМК до ФВК. Даний факт свідчить про взаємний вплив каталітичних ефектів всіх складових нанокompatитів у процесі електровідновлення кисню.

З метою більш детального вивчення електрокаталітичних властивостей нанокompatитів ЕПП-ГПК/оксид у РВК, на прикладі нанокompatиту ПАН-ФВК/ $\text{V}_2\text{O}_5$  досліджено можливість вияву електрокаталітичної активності окремих складових композиту та їх внесок у зазначений процес [35]. Для з'ясування ролі ГПК в отриманих нанокompatитах було проведено порівняльне дослідження електрокаталітичних властивостей ПАН-ФВК/ $\text{V}_2\text{O}_5$  і нанокompatиту на основі ПАН, що не містить ГПК – ПАН- $\text{H}_2\text{SO}_4$ / $\text{V}_2\text{O}_5$ . При цьому було встановлено, що відсутність ГПК у складі нанокompatиту приводить до зниження його каталітичних струмів і потенціалу їх появи незалежно від типу електроліту (рис. 4).

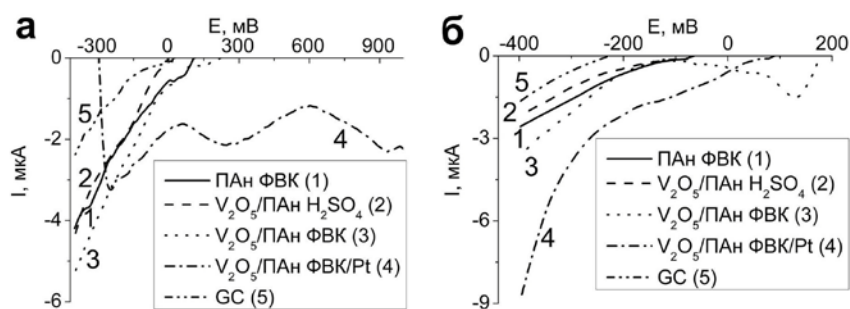


Рис. 4. Криві електрокаталітичного відновлення кисню для немодифікованого електроду (GC) та при використанні ПАН-ФВК, ПАН/ $\text{V}_2\text{O}_5$ , ПАН-ФВК/ $\text{V}_2\text{O}_5$  і ПАН-ФВК/ $\text{V}_2\text{O}_5$ /Pt. Електроліт – 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) та фосфатний буферний розчин з рН 5,4 (б) [35]

Зниження електрокаталітичної активності має місце також за відсутності у складі композиту іншої складової – оксиду ванадію, про що свідчить проведене тестування як електрокаталізатору РВК індивідуального ПАН, допованого ФВК (рис 4). Ефект, що спостерігається, узгоджується з отриманими нами раніше результатами успішного застосування оксидів перехідних металів як електрокаталітично активних компонент в РВК композитів, зокрема,  $\text{V}_2\text{O}_5$  в нанокompatитах ПАН-ГПК/ $\text{V}_2\text{O}_5$  [24, 25],

## **Використання водню**

а також з даними, які приведені в роботі [16], з використання оксидів марганцю, міді, нікелю і кобальту змішаної валентності – в композитах типу ЕПП–наночастинки оксиду.

Як було зазначено вище, платина є одним з класичних електрокаталізаторів РВК, проте її висока вартість і обмеженість ресурсів обумовлює пошук і розробку нових електрокаталізаторів із мінімальним вмістом металу. У зв'язку з цим, представляло інтерес з'ясувати, як додавання невеликої кількості Pt в композити ЕПП ГПК/оксид, з утворенням відповідних біфункціональних нанокompозитів ЕПП ГПК/оксид/Pt, впливатиме на електрокаталітичну активність таких матеріалів у РВК. В результаті проведених електрокаталітичних досліджень було встановлено, що наявність до 5 мас.% нанорозмірної платини в композитах ЕПП ГПК/оксид/Pt викликає істотне зростання їх електрокаталітичної активності в РВК незалежно від хімічної природи складових – полімеру, допанту, оксиду (рис. 3б, 4). В 0,1 М водній  $H_2SO_4$  для біфункціональних нанокompозитів спостерігаються значні каталітичні струми в області потенціалів -0,2÷-0,8 В, тоді як для аналогів, який не містять платину істотні каталітичні струми зареєстровані лише при потенціалах нижче 0÷-0,2 В (рис. 3, 4). Важливо відзначити, що біфункціональні нанокompозити здатні проявляти високу електрокаталітичну активність у РВК не тільки при низьких (0,1 М  $H_2SO_4$ ), але і при більш високих рН. Наприклад, для Пан ФВК/ $V_2O_5$ /Pt у фосфатному буферному розчині (рис. 4 б) має місце зростання каталітичного струму (більше, ніж в 2-3 раз) в порівнянні з композитом Пан·ФВК/ $V_2O_5$  [35]. Як у випадку нанокompозитів ЕПП·ГПК/оксид, на електрокаталітичну активність їх біфункціональних аналогів ЕПП·ГПК/оксид/Pt, впливає хімічна природа складових та рН електроліту. Але враховуючи очевидний взаємний вплив каталітичних властивостей усіх чотирьох компонентів нанокompозитів (оксид, ЕПП, ГПК, нанорозмірна Pt) інтерпретація одержаних даних з метою визначення закономірностей впливу окремих компонентів на загальну електрокаталітичну активність нанокompозитів у РВК є складним завданням і потребує подальших досліджень. Крім того, нами було встановлено, що оптимізація складу нанокompозитів ЕПП·ФМК/оксид за рахунок варіювання в реакційній суміші мольного співвідношення мономер: оксид забезпечує підвищення електрокаталітичної активності у РВК (збільшення величини каталітичних струмів у позитивній області потенціалів) відповідних їм біфункціональних нанокompозитів ЕПП·ФМК/оксид/Pt, що містять у складі до 5 мас. % наночастинок Pt, порівняно з неоптимізованими аналогами.

На наш погляд, одним з можливих пояснень значного збільшення електрокаталітичної активності біфункціональних нанокompозитів ЕПП ГПК/оксид/Pt,

## **Використання водню**

в порівнянні з аналогами, що не містять у своєму складі платини, може бути зменшення негативного впливу перекису водню (продукту двохелектронного відновлення кисню) на функціонування каталізаторів, який може викликати переокислення і деструкцію ЕПП. Оскільки Pt переважно знаходиться на поверхні нанокompatитів (це обумовлено способом отримання зразків), домінуючим електрокаталітичним процесом в цьому випадку може бути 4-х електронне відновлення кисню з утворенням води [30]. Тоді як для нанокompatитів, що не містять платину, згідно [30], швидше за все, характерним є 2-х електронне відновлення кисню до  $\text{H}_2\text{O}_2$  або паралельне здійснення 2-х і 4-х електронних процесів відновлення, що, зокрема, було встановлено для індивідуального ПАН, допованого ФВК [56]. Наявність невеликої кількості нанорозмірної платини в біфункціональних нанокompatитах ЕПП ГПК/оксид/Pt, завдяки активації процесу відновлення перекису водню до води, перешкоджає, з одного боку, переокисленню і деградації ЕПП, що приводить до втрати полімером електропровідних властивостей і електрокаталітичної активності, а з іншого – можливого негативному впливу  $\text{H}_2\text{O}_2$  на оксидну складову каталізаторів.

Як відомо, паладій є набагато дешевшим за платину, в 2 рази більш поширеним у земній корі та, за оцінками фахівців, має в 50 разів більші запаси, які можливо здобути [57]. Паладій має високу хімічну стабільність в кислих середовищах, яка може бути порівнянна з платиною, але його каталітична активність у РВК є в декілька разів нижчою, порівняно з платиною та її сплавами [58, 59]. Ми припустили, що модифікація нанокompatитів типу ЕПП ГПК/оксид нанорозмірним паладієм, подібно до платини, може підвищити їх електрокаталітичну активність у РВК. Проведені електрохімічні дослідження нанокompatитів ЕПП-ГПК/оксид/Pd у деаерованих і насичених повітрям електролітах показали, що навіть невеликий вміст нанорозмірного Pd (до 5 мас. %) у складі нанокompatитів, як і у випадку розглянутих вище нанокompatитів з платиною, призводить до збільшення їх електрокаталітичної активності в РВК незалежно від типу ЕПП та допantu (рис. 3б). Хоча наноелектрокаталізатори ЕПП ГПК/оксид/Pt перевищують в 4-8 разів за своїми характеристиками аналоги з нанорозмірним паладієм, що узгоджується з різницею в каталітичній активності в РВК для цих двох металів [58, 59], подальша оптимізація паладійвмісних біфункціональних нанокompatитів на основі ЕПП та створення аналогічних наносистем з нанорозмірними бінарними сполуками Pd з рядом перехідних металів є, на наш погляд, перспективним напрямком для створення композиційних електрокаталізаторів РВК. Цікаво, що вплив рН електроліту, хімічної природи ЕПП та ГПК на функціонування паладійвмісних електрокаталізаторів повністю збігається з встановленим для аналогічних нанокompatитів з нанорозмірною платиною, що може

## ***Використання водню***

свідчити про загальні закономірності в процесі електрокаталізу на таких наносистемах у РВК.

Важливою характеристикою електрокаталізаторів є стабільність їх каталітичної активності в процесі функціонування. За допомогою методу хроноамперометрії було встановлено, що одержані наноккомпозити характеризуються як досить стабільні електрокаталізатори відновлення кисню повітря незалежно від рН електроліту. При введенні повітря в електрохімічну комірку при потенціалах 0,0 та -0,2 В (відн. Ag/AgCl) електрокаталітичні струми досягають стаціонарного стану після декількох секунд і не зазнають суттєвого зниження в часі (рис. 2г).

### ***Електрокаталізатори відновлення кисню на основі електропровідних полімерів та ферментів***

Одним з найбільш перспективних ферментів для застосування в катодному процесі воднево-кисневих біопаливних елементів вважається лаказ (Lac) [32-34]. Активний центр Lac містить чотири атоми міді – один типу T1 та віддалені від нього на відстань 12,5Å у внутрішню ділянку ферменту три атоми (типу T1, T2 та T3), що організовані у кластер, який забезпечує активацію молекулярного кисню та його 4-х електронне відновлення до води. Прямий (безмедіаторний) перенос електрону між редокс-центром ферменту та електродом звичайно є неможливим через ізоляцію активного центру білковою оболонкою. Однак деякі оксоредуктази (зокрема, Lac) завдяки периферичній локалізації їх активних центрів за певних умов здатні до прямого електронного переносу. Зазвичай це досягається шляхом іммобілізації ферменту на електропровідні субстрати. Зокрема, показано, що іммобілізація лакази шляхом адсорбції на різні вуглецеві матеріали забезпечує пряме електровідновлення кисню у слабоекислому електроліті до води і, як наслідок, до значних перспектив при застосуванні його в біосенсорах на молекулярний кисень [60] та у біопаливних елементах [61, 62]. Однак часто-густо в таких матеріалах лише незначна частина іммобілізованих молекул ферментів (~ 10%) бере участь у біоелектрокаталітичній реакції [62]. Альтернативним носієм для лакази можуть бути ЕПП, однак роботи із створення та використання таких біогібридних каталітичних систем типу ЕПП-Lac є до теперішнього часу нечисельними, причому більшість робіт присвячена застосуванню таких полімерних композитів лише у біосенсориці.

Окислювальна полімеризація *o*-фенілендіаміну – амінопохідного аніліну – дозволяє одержувати електропровідний полі(*o*-фенілендіамін) – ПОФДА, який, в тому числі, використовується і як матриця для іммобілізації ферментів при створенні біосенсорів, наприклад [63, 64]. На нашу думку ПОФДА, порівняно з незаміщеним

## Використання водню

аналогом – ПАН, може забезпечити за рахунок міжмолекулярних взаємодій нековалентної природи (через наявність додаткових  $\text{NH}_2$ -груп) ефективнішу іммобілізацію Лас та більшу стабільність ферменту в гібридному матеріалі ПОФДА/Лас, завдяки чому останній може бути ефективним електрокаталізатором РВК.

Враховуючи викладене, шляхом електрохімічної полімеризації *o*-фенілендіаміну в присутності лакази, виділеної з *Trametes versicolor*, на платиновому або скловуглецевому електродах в 0,15 М цитратно-фосфатному буферному розчині (ЦФБР) з рН 5,2 нами одержано полімерний гібридний композит ПОФДА/Лас в якому фермент зберігає свою активність та забезпечує активацію та відновлення кисню.

Композит ПОФДА/Лас має невисоку електрохімічну активність в деаерованому 0,15 М ЦФБР (слабо виражені піки, яким відповідають анодні та катодні струми в декілька мкА). Але при насиченні електроліту повітрям у ЦВА відбуваються значні зміни – поява високих катодних струмів (рис. 5 а, крива 2), які свідчать про успішну іммобілізацію Лас в полімерну матрицю із збереженням активності фермента, що обумовлює в синтезованому матеріалі можливість прямого (безмедіаторного) переносу електрону між Лас і полімером та реалізацію 4-х електронного відновлення молекулярного кисню до води.

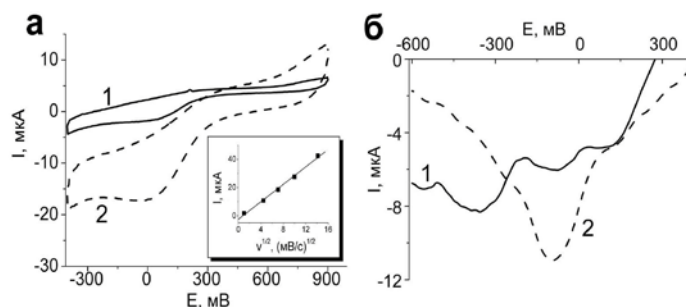


Рис. 5. а – циклічні вольтамперограми (ЦВА) немодифікованого Pt електроду (1) та композиційної плівки ПОФДА/Лас (2) у насиченому повітрям 0,15 М ЦФБР. Вставка – залежність величини катодних струмів в ЦВА плівок ПОФДА/Лас в насиченому повітрям 0,15 М ЦФБР від швидкості сканування потенціалу; б – криві електрокаталітичного відновлення кисню на скловуглецевих електродах, модифікованих композиційними плівками ППі/Pt (1) та ППі/Pt/HRP (2) у 0,2 М ФБР

Величини струмів катодних піків в ЦВА ПОФДА/Лас, які відповідають відновленню кисню в насиченому повітрям електроліті, лінійно пропорційні швидкості сканування потенціалу в діапазоні  $1 \div 200$   $\text{mV/s}$  (рис. 5 а, вставка), що свідчить про дифузійний контроль протікання процесу відновлення кисню. Слід зазначити, що немодифікований Pt електрод за тих же умов не виявляє суттєвої каталітичної активності в реакції відновлення  $\text{O}_2$  (рис. 5 а, крива 1).



## **Використання водню**

Поряд із гібридними електрокатализаторами РВК на основі ЕПП, що містять у своєму складі  $\text{Las}$ , перспективними електрокатализаторами катодного процесу у біопаливних елементах, на нашу думку, можуть бути наноккомпозити на основі ЕПП, які в якості одного з компонентів містять інший фермент – пероксидазу з коренів хрону (HRP), який відноситься до ферментів класу оксидоредуктаз і є високоспецифічним до  $\text{H}_2\text{O}_2$  [65]. Характерною особливістю молекули HRP є наявність у ній нековалентно зв'язаного гему – комплексу порфірину та  $\text{Fe(II)}$  – який легко приєднує та віддає молекули кисню.

Наявність HRP у складі композитного електрокатализатора може призвести до активації процесу відновлення перекису водню (продукту 2-х електронного відновлення кисню) до води і тим самим дасть змогу, з одного боку, підвищити ефективність електрокатализатора у РВК, а з іншого – дозволить запобігти переокисленню і деградації ЕПП, які обумовлюють втрату полімером електропровідних властивостей і електрокаталітичної активності. Для перевірки даного припущення одержано композиційні електрокатализатори ППі/Pt та ППі/HRP/Pt з вмістом платини до 5 мас. % та проведено порівняльне дослідження їх електрокаталітичної активності у РВК. При цьому за основу при синтезі композиційних матеріалів на основі ППі була обрана методика, яка застосована в роботі [66] для безтемплатного електросинтезу у фосфатному буферному розчині з рН 6,8 плівок ППі на скловуглецевому електроді, що уявляють собою нановолоконні сітки з діаметром нановолокон 50-220 нм.

Враховуючи, що, з одного боку, оптимальна активність HRP має місце при рН біля 7,0, а з іншого – висока площа поверхні, яка притаманна 1-D наноструктурам ЕПП, сприяє успішній іммобілізації ферментів, ми припустили, що електрополімеризація піролу у фосфатному буферному розчині (ФБР) з рН 6,8 в присутності HRP може призвести до ефективної іммобілізації HRP в нановолоконній ППі з утворенням композиційного полімерного матеріалу ППі/HRP. Плівки ППі/HRP одержували в потенціостатичному режимі у водному розчині, що містив мономер,  $\text{LiClO}_4$  та HRP в 0,2 М ФБР з рН 6,8. Наночастинки Pt були введені в полімерні плівки ППі та ППі/HRP з електроліту складу 5мМ  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в 0,2 М ФБР (відновлення частинок платини проводили в потенціостатичному режимі при -0,2 В).

Для відповіді на питання чи зберігається активність іммобілізованого ферменту в композиті ППі/HRP/Pt нами методом циклічної вольтамперометрії було досліджено електрохімічну поведінку зазначеного композиту в присутності перекису водню. При додаванні в електроліт (0,2 М ФБР) 5 мМ  $\text{H}_2\text{O}_2$  спостерігаються значні струми в катодній області ЦВА. Оскільки скловуглецевий електрод модифікований ППі/Pt практично не виявляє каталітичної активності в реакції відновлення  $\text{H}_2\text{O}_2$ , каталітичні

## **Використання водню**

струми обумовлені саме наявністю активної HRP. Даний факт свідчить, що ППі забезпечує сприятливе мікрооточення для ферменту і відіграє важливу роль в полегшенні обміну електрона та збереженні активності HRP. Очевидно, ЕПП в якості „молекулярного дроту”, сприяє прямому (безмедіаторному) переносу електрону.

Обидва одержаних композитних електрокаталізатори – ППі/Pt та ППі/HRP/Pt – виявляють електрокаталітичну активність у РВК в ФБР (рН 6,8). Але, як свідчать одержані нами криві електрокаталітичного відновлення кисню (рис. 5 б), застосування HRP в якості компонента полімерного композиту підвищує його ефективність у РВК в нейтральному середовищі, порівняно з аналогом, який не містить ферменту: нанокompозит ППі/HRP/Pt характеризується вищими за ППі/Pt електрокаталітичними струмами та зміщенням потенціалу їх появи в анодну область більш ніж на 100 мВ. На нашу думку, за рахунок біфункціональної природи гібридний електрокаталізатор ППі/Pt/HRP здатний як до електровідновлення кисню (яке забезпечується сумісною каталітичною дією платини та ЕПП), так і  $\text{H}_2\text{O}_2$  (внесок HRP) – продукта 2-х електронного відновлення кисню, який є небажаним інтермедіатом.

\* \* \*

Таким чином, в результаті проведених досліджень розроблені методи виготовлення та одержані гібридні нанокompозиційні електрокаталізатори відновлення кисню на основі електропровідних полімерів (ЕПП) – поліаніліну, поліпіролу, допованих гетерополікислотами Кеггіна (ГПК), та оксидів перехідних металів ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), а також їх біфункціональні аналоги, які додатково містять у своєму складі до 5 мас. % нанорозмірної платини або паладію. Зроблено висновки про електропровідний окиснений стан ЕПП в нанокompозитах, збереження структурної ідентичності кеггіновських одиниць, про нанорозмірний стан оксидів та частинок платини і паладію, які інкорпоровані в полімерну матрицю, а також про електрохімічну активність композитів та їх здатність до оборотних редокс перетворень у водних електролітах з різним рН в області потенціалів  $-0,6 \div 1,0$  В (відн. Ag/AgCl).

Встановлено, що активність розроблених нанокompозиційних електрокаталізаторів в реакції відновлення кисню обумовлена сукупністю та взаємним впливом каталітичної дії всіх складових композитів і залежить від хімічної природи оксиду, ЕПП і ГПК, наявності у складі композитів нанорозмірних Pt або Pd, а також рН електроліту. Наявність до 5 мас. % Pt або Pd в біфункціональних нанокompозитах незалежно від типу використаного оксиду призводить до значного підвищення їх електрокаталітичної активності, яка є більшою у випадку нанокompозитів з

## Використання водню

нанорозмірною Pt, що, в свою чергу, узгоджується з різницею у каталітичній активності в цьому процесі даних металів.

Запропоноване пояснення значного збільшення електрокаталітичної активності біфункціональних нанокompatитів, порівняно з аналогами, що не містять у своєму складі нанорозмірної платини, яке основане на принциповому зменшенні негативного впливу перекису водню (продукту двохелектронного відновлення кисню) на функціонування каталізатору. Наявність невеликої кількості платини в розроблених сполуках, завдяки активації процесу подальшого відновлення перекису водню до води, перешкоджає з одного боку переокисленню ЕПП та втраті їм електропровідних властивостей, та з іншого – хімічному розкладу неорганічної компоненти каталізатору. Методом хроноамперометрії показана висока стабільність електрокаталітичних властивостей одержаних нанокompatитів у реакції відновлення кисню незалежно від рН.

Одержано гібридні електрокаталізатори відновлення кисню для воднево-кисневих паливних елементів на основі ЕПП та ферментів – лакази та пероксидази (HRP). Встановлено, що за рахунок особливостей хімічної будови полі(*o*-фенілендіамін) може бути застосований як матриця-носій для електрохімічної іммобілізації *in situ* лакази (зокрема виділеної з *Trametes versicolor*) із збереженням активності ферменту, який забезпечує активацію та відновлення кисню за 4-х електронним механізмом, а гібридні електрокаталізатори на основі HRP здатні до відновлення як самого O<sub>2</sub>, так і продукта його 2-х електронного відновлення (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), що підвищує ефективність гібридних електрокаталізаторів.

### Перелік посилань

1. Bezerra C.W.B, Zhang L, Lee K and et.al. A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta* 2008;53:4937-4951.
2. Appleby A.J. Electrocatalysis of aqueous dioxygen reduction. *J Electroanal Chem* 1993;357:117-179.
3. Murthi V.S, Urian R.C, Mukerjee S. Oxygen reduction kinetics in low and medium temperature acid environment: Correlation of water activation and surface properties in supported Pt and Pt alloy electrocatalysts. *J Phys Chem B* 2004;108:11011-11023.
4. Sasaki K, Adzic R.R. Monolayer-level Ru-and NbO<sub>2</sub>-supported platinum electrocatalysts for methanol oxidation. *J Electrochem Soc* 2008;155:B180-B186.
5. Tang J.M, Jansen K, Waje M and et.al. High performance hydrogen fuel cells with ultralow Pt loading carbon nanotube thin film catalysts. *J Phys Chem C* 2007; 111:17901-17904.

6. Bashyam R, Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalyst for fuel cells. *Nature Lett* 2006;443:63-65.
7. Fernandez J.L, Raghuvver V, Manthiram A, Bard A.J. Pd-Ti and Pd-Co-Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *J Am Chem Soc* 2005;127:13100-13101.
8. González-Huerta R.G, Chávez-Carvayar J.A, Solorza-Feria O. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *J Power Sources* 2006;153:11-17.
9. Zhang L, Zhang J, Wilkson D.P, Wang H. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. *J Power Sources* 2006;156:171-182.
10. Bezerra C.W.B, Zhang L, Liu H and et.al. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *J Power Sources* 2007;173:891-908.
11. Wang B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *J Power Sources* 2005;152:1-15.
12. Villers D, Jacques-Bedard X, Dodelet J.P. Fe-based catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells. Pretreatment of the carbon support. *J Electrochem Soc* 2004;151:A1507-A1515.
13. Medard C, Lefevre M, Dodelet J.P and et.al. Oxygen reduction by Fe-based catalysts in PEM fuel cell conditions: Activity and selectivity of the catalysts obtained with two Fe precursors and various carbon supports. *Electrochim Acta* 2006;51:3202-3213.
14. Coutanceau C, Elhourch A, Crouigneau P and et.al. Conducting polymer electrodes modified by metal tetrasulfonated phthalocyanines: Preparation and electrocatalytic behaviour towards dioxygen reduction in acid medium. *Electrochim Acta* 1995;40:2739-2748.
15. MacDiarmid A.G. "Synthetic metals": A novel role for organic polymer (Nobel lecture). *Angew Chem Int Ed* 2001;40:2581-2590.
16. Malinauskas A, Malinauskienė J, Ramanavičius A. Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects. *Nanotechnology* 2005;16:R51-R62.
17. Подловченко Б.И, Андреев В.Н. Электродокаталіз на модифікованих полімерах електродів. *Успехи химии* 2002;71:950-966.
18. Gangopadhyay G, De A. Conducting polymer nanocomposites: A brief overview. *Chem Mater* 2000;12:608-622.
19. Oriakhi C.O. Polymer nanocomposition approach to advanced materials. *J Chem Ed* 2000;77:1138-1146.

## **Використання водню**

20. Посудиевский О.Ю, Походенко В.Д. Физико-химические свойства гибридных нанокмполитов типа гость-хозяин на основе полианилина. Известия Академии наук. Сер химическая 2005;643-649.
21. Khomenko V.G, Barsukov V.Z, Katashinskii A.S. The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction. Electrochim Acta 2005;50:1675-1683.
22. Sadakane M, Steckhan E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. Chem Rev 1998;98:219-238.
23. Hasik M, Pron A, Kulszewicz-Bajer I and et.al. Polyaniline doped with heteropolyanions: spectroscopic and catalytic properties. Synth Met 1993;55:972-976.
24. Posudievsky O.Yu, Kurys Ya.I, Pokhodenko V.D. 12-Phosphormolibdic acid doped polyaniline-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite. Synth Met 2004;144:107-111.
25. Патент 58202А Україна. Матеріал для електрокаталізатора і спосіб його одержання. 15.07.2003;бюл № 7.
26. Retamal B.A, Vaschetto M.E, Zagal J.H. Catalytic electro-oxidation of 2-mercaptoethanol using cobalt phthalocyanine + poly(2-chloroaniline) modified electrodes. J Electroanal Chem 1997;431:1-5.
27. Dong S.J, Liu M.J. Preparation and properties of polypyrrole film doped with a Dawson-type heteropolyanion. Electrochim Acta 1994;39:947-951.
28. Millan W.M, Thompson T.T, Arriaga L.G, Smit M.A. Characterization of composite materials of electroconductive polymer and cobalt as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. Int J Hydrogen Energ 2009;34:694-702.
29. Qi Z, Pickup P.G. A high performance conducting polymer supported oxygen reduction catalyst. Chem Commun 1998;2299-2300.
30. Vork F.T.A, Barendrecht E. The reduction of dioxygen at polypyrrole-modified electrodes with incorporated Pt particles. Electrochim Acta 1990;35:135-139.
31. Bartlett P.N, Cooper J.M. A review of the immobilization of enzymes in electropolymerized films. J Electroanal Chem 1993; 362:1-12.
32. Bullen R.A, Arnot T.C, Lakeman J.B, Walsh F.C. Biofuel cells and their development. Biosens Bioelectron 2006;21:2015-2045.
33. Davis F, Higson S.P.J. Biofuel cells—Recent advances and applications. Biosens Bioelectron 2007;22:1224-1235.
34. Патент RU2229515 Росія. Водород-кислородный топливный элемент на основе иммобилизованных ферментов. 27.05.2004.
35. Курись Я.И, Нетяга Н.С, Кошечко В.Г, Походенко В.Д. Нанокмполит полианилин/12-фосфорвольфрамовая кислота/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и его платиносодержащий

- аналог – электрокатализаторы восстановления кислорода. Теорет и эксперим химия 2007;43:307-314.
36. Kanatzidis M.G, Wu C.G, Marcy H.M, Kannewurf C.R. Conductive-polymer bronzes. Intercalated polyaniline in vanadium oxide xerogels. J Am Chem Soc 1989; 111:4139-4141.
  37. Wang Y, Xu X, Tian Z and et.al. Selective heterogeneous nucleation and growth of size-controlled metal nanoparticles on carbon nanotubes in solution. Chem Eur J 2006;12:2542-2549.
  38. Rajesh B, Thampi R.K, Bonard J.-M and et.al. Pt supported on polyaniline-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposite as the electrode material for methanol oxidation. Electrochem Solid State Lett 2002;5:E71-E74.
  39. Rao C.R.K, Trivedi D.C. A novel one-pot synthesis of free standing Pd-PPy films: Observation of enhanced catalytic effect by Pd-Ppy layers. Catalysis Commun 2006;7:662-668.
  40. Посудиевский О.Ю, Курьсь Я.И, Бискулова С.А и др. Нанокompозиты, получаемые путем прямой интеркаляции вторично допированного полианилина в V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Теорет и эксперим химия 2002;38:274-277.
  41. Походенко В.Д, Крылов В.А, Курьсь Я.И. Спектральные и электрохимические свойства композитов полианилина и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> интеркаляционного типа. Теорет и эксперим химия 1995;31:361-364.
  42. Park N.-G, Ryu K.S, Park Y.J and et.al. Synthesis and electrochemical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> intercalated with binary polymers. J Power Sources 2002;103:273-279.
  43. Li X, Chen W, Bian C and et.al. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by polyaniline. Applied Surface Sci 2003;217:16-22.
  44. Xia H, Wang Q. Ultrasonic irradiation: A novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites. Chem Mater 2002;14:2158-2165.
  45. Pouget J.P, Jozefowicz M.E, Epstein A.J and et.al. X-ray structure of polyaniline. Macromolecules 1991;24:779-789.
  46. Pron A. Chemical preparation of polyaniline containing heteropolyanions. Synth Met 1992;46:277-283.
  47. Gong J, Hua R, Xie Z and et.al. Chemical syntheses of the conducting material formed by heteropolyacids and polyaniline. Polymer J 2001;33:377-382.
  48. Wang F, Yang R, Gong J and et.al. Synthesis and characterization of polyaniline microfibers by utilizing H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/polyacrylamide microfibers seeding template method. Eur Polymer J 2006;42:2108-2113.

49. Rocchiccioli-Deltcheff B, Thouvenot R, Frank R. IR and Raman spectra of heteropolyanions with Keggin-type structure,  $\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$  [X = B (III), Si (IV), Ge (IV), P (V), As (V); M = W (VI), Mo (VI)]. *Spectrochim Acta* 1976;32A:587-597.
50. Carrasco P.M, Grande H.J, Cortazar M and et.al. Structure-conductivity relationships in chemical polypyrroles of low, medium and high conductivity *Synth Met* 2006;156:420-425.
51. Bian C, Xue G. Nanocomposites based on rutile-TiO<sub>2</sub> and polyaniline. *Mater Lett* 2007;61:1299-1302.
52. Delime F, Léger J.M, Lamy C. Optimization of platinum dispersion in Pt-PEM electrodes: Application to the electrooxidation of ethanol. *J Appl Electrochem* 1998;28:27-35.
53. Zimer A.M, Bertholdo R, Grassi M.T and et.al. Template carbon dispersed in polyaniline matrix electrodes: Evaluation and application as electrochemical sensors to low concentrations of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. *Electrochem Commun* 2003;5:983-988.
54. Schnitzler D.C, Zarbin A.J.G. Organic/inorganic hybrid materials formed from TiO<sub>2</sub> nanoparticles and polyaniline. *J Braz Chem Soc* 2004;15:378-384.
55. Laborde H, Léger J.-M, Lamy C. Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes Part 1: Platinum in polyaniline. *J Appl Electrochem* 1994;24:219-226.
56. Shchukin D.G, Sviridov D.V. Highly efficient generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at composite polyaniline/heteropolyanion electrodes: Effect of heteropolyanion structure of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yield. *Electrochem Commun* 2002;4:402-405.
57. Цивадзе А.Ю, Тарасевич М.Р, Андреев В.Н, Богдановская В.А. Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину. *Рос Хим Ж* 2006;L:109-114.
58. Pattabiraman R. Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts. // *Appl. Catal A* 1997;153:9-20.
59. Giacomi M.T, Balasubramanian M, Khalid S and et.al. Characterization of the activity of palladium-modified polythiophene electrodes for the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *J Electrochem Soc* 2003;150:A588-A593.
60. Rowinski P, Bilewicz R, Stebe M.-J, Rogalska E. Electrodes modified with monoolein cubic phases hosting laccases for the catalytic reduction of dioxygen. *Anal Chem* 2004;76:283-291.
61. Bartlett P.N, Cooper J.M. A review of the immobilization of enzymes in electropolymerized films *J Electroanal Chem* 1993;362:1-12.

62. Tarasevich M.R, Bogdanovskaya V.A, Kapustin A.V. Nanocomposite material laccase/dispersed carbon carrier for oxygen electrode. *Electrochem Commun* 2003;5:491-496.
63. Deng Q, Dong S. Mediatorless hydrogen peroxide electrode based on horseradish peroxidase entrapped in poly(*o*-phenylenediamine). *J Electroanal Chem* 1994;377:191-195.
64. Palys B, Bokun A, Rogalsky J. Poly-*o*-phenylenediamine as redox mediator for laccase. *Electrochim Acta* 2007;52:7075-7082.
65. Преснова Г.В, Рубцова М.Ю, Егоров А.М. Электрохимические биосенсоры на основе пероксидазы хрена. *Рос Хим Ж* 2008;LII:60-65.
66. Zang J, Li C.M, Bao S.-J and et.al. Template-free electrochemical synthesis of superhydrophilic polypyrrole nanofiber network *Macromolecules* 2008;41:7053-7057.



### **3.3. ЕЛЕКТРОЛІТНІ ТА ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ (600 °С) ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

Паливні комірки – радикально новий підхід до створення високоефективних енергетичних установок. Паливні комірки дозволяють отримувати безпосередньо електричну енергію з газоподібного палива за рахунок електрохімічної реакції пального з киснем, виключаючи перетворення хімічної енергії пального в теплову та механічну енергію. Це дозволяє значно підвищити ефективність перетворення газоподібного пального в електричну енергію.

Застосування керамічних паливних елементів дозволяє вирішити проблеми корозії, які існують при використанні рідкого електроліту. Для одержання високих електрохімічних характеристик керамічні паливні елементи повинні працювати при 1270 К. Але при цих температурах необхідно використовувати дорогі комплектуючі матеріали для створення паливних комірок. Це стримує впровадження керамічних паливних елементів в техніку. Тому, в останній час, робляться спроби для зниження робочої температури керамічних паливних елементів [1]. Це вимагає синтезу електролітних і електродних матеріалів, які могли би працювати при температурі 950-1050 К.

Створення керамічних паливних комірок пов'язано з вирішенням цілого ряду науково-технологічних задач. Зокрема, необхідно створити багатошарові структури, які би включали тонкий кристалічний газонепроникний електроліт на основі кисеньпровідного матеріалу, наприклад, стабілізованого  $ZrO_2$  і двох пористих електродів (катода і анода). Матеріал електроліту повинен бути стійким як до відновного, так і до окислювального оточуючого середовища, непроникним для реагуючих газів, мати високу йонну провідність, бути хімічно та термічно сумісним з другими елементами паливної комірки в широкому температурному інтервалі. Важливими проблемами при розробці електроліту на основі стабілізованого оксиду цирконію є високі температури спікання ( $\geq 1920-1970$  К), можливий ріст електронної

## **Використання водню**

складової провідності як при високих, так при низьких парціальних тисках кисню, пов'язаних як з фундаментальними характеристиками стабілізованого оксиду цирконію, так і з присутністю домішок і хімічного складу стабілізатору, не завжди достатня стабільність високотемпературних фаз в часі. Можливими шляхами вирішення вищезгаданих проблем є синтез нанорозмірних часток стабілізованого оксиду цирконію як вихідного реагенту для створення на їх основі об'ємних і плівкових матеріалів, а також розробка нових стабілізаторів структури, які підвищують стабільність високотемпературних фаз в часі.

Матеріал катоду повинен мати достатню поруватість, високу каталітичну активність, високу провідність, бути сумісним з іншими елементами паливних комірок. На сьогоднішній день, найбільш перспективними є катодні матеріали на основі гетерозаміщених складних оксидів лантану зі структурою перовскіту  $[\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn,Co,Ni,Fe})\text{O}_3]$  [2]. Важливими проблемами при розробці катодних матеріалів для паливних комірок є пошук оптимальних хімічних складів і реагентів їх одержання, а також створення пористого електроду, активного при 870 К. В значній мірі ці проблеми можна вирішити, синтезувавши нанорозмірні частинки необхідного хімічного складу та розробивши технології отримання товстих плівок.

Тому метою даного дослідження був синтез осадженням із розчинів нанорозмірного диоксиду цирконію зі структурою флюориту і манганітів лантану-стронцію зі структурою перовскіту, вивчення впливу комплексного легування на структурні й електрофізичні властивості об'ємних і плівкових матеріалів на їх основі, які можуть бути використані як електролітні та катодні матеріали при розробці високотемпературної паливної комірки на основі стабілізованого оксиду цирконію.

### **Синтез і властивості нанорозмірного кисеньпровідного оксиду цирконію**

#### ***Вплив умов синтезу на фрактальну структуру ксерогелів і осадів***

При дослідженні матеріалів з нерегулярною структурою часто використовують концепцію фрактальної агрегації, основаної на принципах самоподібності [3]. Зокрема, дані про фрактальну структуру дозволяють оптимізувати умови синтезу наночасток.

Як модельна була обрана система на основі  $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$ . Досліджували повітряно-сухі осадки (ксерогелі) та порошки, отримані при їх термообробці при  $T = 870\text{K}/1$  год. Як вихідні реагенти використовувались 2М водні розчини  $\text{ZrOCl}_2$  та  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ . Осадження проводили концентрованим водним розчином аміаку методом послідовного (ПОГ) та сумісного (СОГ) осадження гідроксидів.

## **Використання водню**

Фрактальну структуру зразків досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів [4]. Було показано, що повітряно-сухі осадки утворюють трирівневу систему впорядкування наночастинок, що складаються з масових (M) і поверхневих (S) фракталів. Повітряно-сухі порошки ПОГ і СОГ, на першому, найнижчому рівні агрегації утворюють частинки видовженої форми з середніми значеннями діаметрів  $d = 7,7$  і  $6,5$  нм відповідно. Первинні частинки агрегуються в поверхневі фрактали більшого розміру ( $d = 77,4$  нм ПОГ і  $56,8$  нм для СОГ). Ці поверхневі фрактали утворюють на більш високому структурному рівні масові для зразків ПОГ і поверхневі для зразків СОГ фрактали з середніми значеннями діаметрів  $d = 335$  нм і  $387$  нм, відповідно.

Після термообробки при  $870\text{K}$  наночастки утворюють дворівневу систему упорядкування. На першому рівні утворюються первинні частки розміром ( $d = 11,6$  нм для зразків ПОГ і  $15,5$  нм для СОГ). Значення фрактальних розмірностей для обох зразків дорівнюють 2. Це дозволяє припустити, що форма первинних часток при термообробці близька до сферичної, а їх поверхня є гладкою. Первинні частинки, утворюють поверхневі фрактали однакового розміру ( $d = 310$  нм) з розгалуженою поверхнею.

Послідовність типів фрактальної агрегації ксерогелів (починаючи з нижчого рівня) має вигляд  $M \rightarrow S \rightarrow M$  і  $M \rightarrow S \rightarrow S$  (первинна частка  $\rightarrow$  агрегат  $\rightarrow$  агломерат) відповідно для зразків ПОГ і СОГ. Вплив умов осадження гідроксидів на тип фрактальної агрегації позначається на третьому структурному рівні. При сумісному осадженні замість масово-фрактальних агломератів, які характерні для зразків ПОГ, утворюються поверхнево-фрактальні агломерати. Розміри агломератів при цьому збільшуються в 1,15 рази. З огляду на структурну відмінність масових і поверхневих фракталів, стає зрозумілим, чому коефіцієнт фільтрації ( $K_f$ ) зразків ПОГ на порядок перевищує  $K_f$  зразків СОГ. Осадки з масово-фрактальною агрегацією мають пухку структуру у всьому об'ємі, тому вода легко проходить через шар осаду з великою швидкістю.

Дослідження показали, що тип фрактальної агрегації ксерогелів значно впливає на властивості наночасток і матеріалів на їх основі. Зокрема, після термообробки осадів при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  утворюється однофазна структура і розмір наночасток знаходиться в межах 10-15 нм незалежно від методу синтезу (рис. 1).

## Використання водню

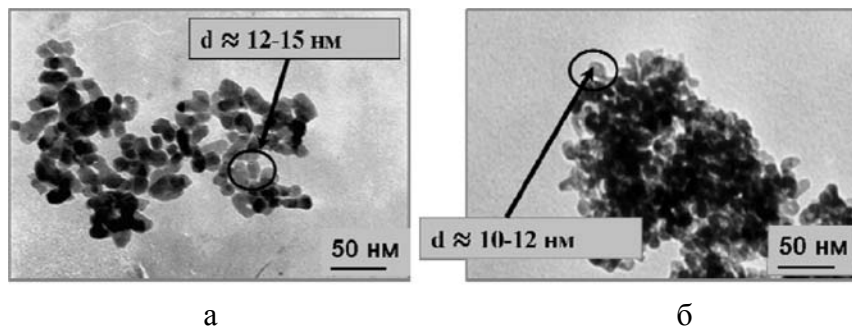
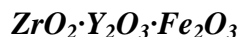


Рис. 1. Мікрофотографії порошоків після термообробки при 870 К протягом 1 години, отриманих методами послідовного (а) і сумісного (б) осадження гідроксидів

Але при використанні методу послідовного осадження, на відміну від методу сумісного осадження, утворюються м'які осади, які не потребують розмелу та дозволяють спекти щільну кераміку при температурі  $\leq 1400$  °С.

### *Вплив заліза на поліморфний склад і структуру твердих розчинів*



Часткове заміщення іонів  $\text{Y}^{3+}$  на менші за розміром  $\text{Fe}^{3+}$  знижує температуру спікання кераміки [5] і може сприяти покращенню умов транспорту іонів  $\text{O}^{2-}$  [6]. Успішному вирішенню цієї задачі перешкоджає відсутність інформації про механізми стабілізації і дестабілізації високотемпературних модифікацій  $\text{ZrO}_2$ . Тому досліджувались структурні особливості твердих розчинів  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$  ( $x=0; 0.01; 0.015; 0.02; 0.03; 0.04$  і  $0.05$ ).

Матеріали отримували термообробкою системи гідроксидів  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Y}(\text{OH})_3$  і  $\text{FeOOH}$ , осаджених із концентрованих розчинів  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{Y}(\text{NO})_3$  і  $\text{Fe}(\text{NO})_3$  розчином аміаку. Дослідження показали, що однофазні зразки в системі  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0.01-0.05$ ) утворюються при температурах 1223-1573 К для складів, що відповідають значенням  $x = 0 - 0.02$ . Зі збільшенням  $x \geq 0.03$  зафіксовані малоінтенсивні рефлекси домішкових фаз  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  і  $m\text{-ZrO}_2$ .

Було встановлено, що відпалені зразки в інтервалі температур 1000-1350 К кристалізуються в кубічній структурі. При термообробці зразків в області температур  $\sim 1373 \div 1473$  К спостерігається частковий перехід кубічної ( $c\text{-ZrO}_2$ ) фази в моноклінну ( $m\text{-ZrO}_2$ ). При більш високих температурах ( $T \geq 1600$  К) моноклінна фаза переходить в кубічну. Це свідчить про наростання процесів дестабілізації диоксиду цирконію в першій області температур і стабілізації в другій.

Для з'ясування причин процесів дестабілізації і стабілізації, які спостерігались при термообробці дрібнодисперсних зразків системи  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$  в

## Використання водню

інтервалі температур 1350-1650 К, були проведені дослідження Месбауерівських спектрів (МС).

На рис. 2. приведені МС матеріалу  $0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.07\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$  після термообробки при 1473К, коли спостерігається максимальна дестабілізація, в результаті чого з'являється  $\sim 8\%$  (m-ZrO<sub>2</sub>) і при 1673 К, коли спостерігається тільки кубічна фаза. Аналіз МС вказує на присутність тільки іонів Fe<sup>3+</sup>. Встановлено, що в зразках після термообробки при 1473 К з'являється фаза YFeO<sub>3</sub>, яка відсутня в зразках після термообробки при 1673К.

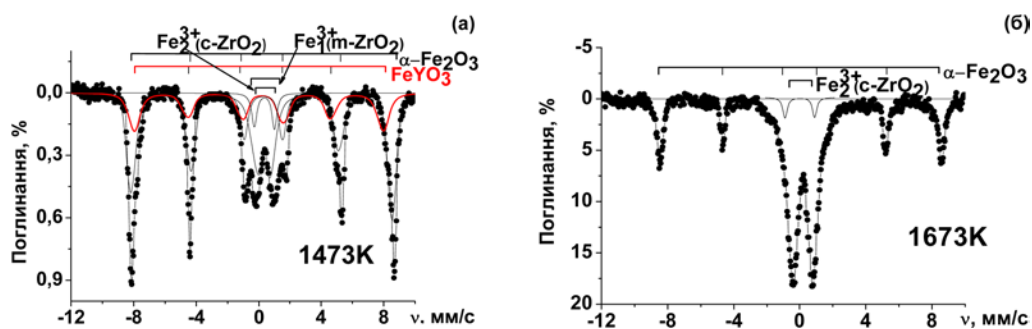


Рис. 2. МС зразків  $0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.07\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$ : температура термообробки 1473 К (а); 1673 К (б)

Дослідження показали, що Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обмежено розчиняється в кристалічній ґратці ZrO<sub>2</sub>, але не є стабілізатором його високотемпературних модифікацій. Проте у потрібній системі ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутність Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сприяє стабілізації ZrO<sub>2</sub>, істотно збільшуючи ефективність Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як стабілізатора високотемпературного ZrO<sub>2</sub>.

Стабілізація c-ZrO<sub>2</sub> у системі ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може бути обумовлена утворенням хімічної сполуки YFeO<sub>3</sub>, ізоморфної до c-ZrO<sub>2</sub>, яка є стабілізатором оксиду цирконію. Ідентифікація фази ортофериту YFeO<sub>3</sub> на МС зразків (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.07</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.03</sub> після термообробки при 1473 К, та її відсутність на МС цих же зразків після термообробки при 1623 К, вказує на розчинність YFeO<sub>3</sub> у c-ZrO<sub>2</sub>. Відомо, що YFeO<sub>3</sub> з гексагональною елементарною коміркою (a=3.511 Å, c= 11.72 Å, V=125.12 Å<sup>3</sup>, Z=2) утворюється при термообробці ксерогелів в інтервалі 993—1073 К, а з підвищенням температури до 1153—1203 К гексагональна комірка трансформується в орторомбічну (a=5.280, b=5.592, c=7.602, V=224.76, Z=4). При високих температурах YFeO<sub>3</sub> може переходити в кубічний [7]. Близькі величини об'єму елементарної комірки, а також подібність структурних елементів c-ZrO<sub>2</sub> і h-YFeO<sub>3</sub> дозволяють говорити про ізоморфність цих фаз.

Було показано, що при зберіганні нанопорошків стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію відбувається частковий перехід кубічної фази в моноклінну (до 12 % протягом трьох років). В той же час дослідження зразків (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1-x</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>

## **Використання водню**

після зберігання їх на повітрі протягом трьох років показали, що їх фазовий склад зовсім не змінився. Це свідчить про те, що часткове заміщення йонів  $Y^{3+}$  на  $Fe^{3+}$  сприяє стабільності структури високотемпературного  $ZrO_2$  у часі.

### ***Вплив хімічного складу на структуру і електропровідність твердих розчинів***

#### ***$ZrO_2 \cdot Y_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ і $ZrO_2 \cdot Y_2O_3 \cdot CeO_2$***

Стійкість структури матеріалів на основі системи  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  можна підвищити шляхом додавання оксиду церію (5-20 мол. %). Як було виявлено в ряді робіт [8, 9], матеріали на основі системи  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$  можуть бути іонними провідниками або електронно-іонними провідниками, що залежить від складу, температури та використаного методу синтезу. Їх кисень-іонна провідність, яка є досить високої, особливо в області низьких і середніх температур, дозволяє використовувати їх для створення низькотемпературних керамічних паливних елементів. Проте, застосування легованих церієм матеріалів на основі  $ZrO_2$  як твердих електролітів в електрохімічних пристроях обмежено збільшенням електронної провідності зі збільшенням вмісту церію [8, 9]. Таким чином, важливо зберегти структурну стійкість та низьку електронну провідність в широкому діапазоні парціальних тисків кисню і, в той же час, збільшити кисневу провідність матеріалів системи  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ .

Досліджували керамічні зразки номінальних складів  $0.93ZrO_2$ - $0.06CeO_2$ - $0.01Y_2O_3$  (I),  $0.88ZrO_2$ - $0.09CeO_2$ - $0.03Y_2O_3$  (II) і  $0.84ZrO_2$ - $0.08CeO_2$ - $0.08Y_2O_3$  (III), отримані осадженням з розчинів гідроксидів. Критеріями вибору хімічного складу були відсутність моноклінної (непровідні) фази і схильність до отримання однофазного матеріалу з високопровідною кубічною структурою типу  $CaF_2$ . Цього можна досягти шляхом одночасного зниження співвідношення вмісту оксидів-стабілізаторів ( $CeO_2/Y_2O_3$ ) і збільшення суми ( $CeO_2 + Y_2O_3$ ). Результати наших попередніх досліджень показали, що ці складі мають низьку температуру спікання (<1670 К). Синтез гідроксидних прекурсорів системи  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$  проводили двома наступними методами: (I) послідовне осадження гідроксиду і (II) співосадження гідроксидів. Для осадження використовували концентрований водний розчин аміаку. Як вихідні речовини використовували 2М водні розчини  $ZrOCl_2$ ,  $Y(NO_3)_3$  і  $Ce(NO_3)_4$ . Проводили термообробку порошку прекурсорів при 1120 К для впродовж 2 год. Для підготовки прес-порошку використовували розчин полівінілового спирту. Зразки пресували при тиску 200 МПа і спікали при 1670 К впродовж 2 год.

Рентгенофазовий аналіз показав, що в керамічних зразках I і II були присутні кубічна та тетрагональна фази. Керамічний зразок III був однофазний з кубічною структурою. Густина зразків, отриманих методом ПОГ, була значно вищою, ніж у

## Використання водню

зразків, отриманих методом СОГ. Фрактальні структури зразків I і II не сильно відрізняються від фрактальної структури зразка III, тому наведено лише результати для зразка III. Повітряно-сухі ПОГ і СОГ зразки III характеризуються трьома рівнями фрактальних структур. На першому і другому рівні фрактальні структури зразків ПОГ і СОГ подібні та відрізняються лише розміром фракталів. На третьому рівні фрактальні структури зразків ПОГ і СОГ відрізняються також за типом: зразки ПОГ, як правило, містять масові фрактальні агломерати (M), у той час як зразки СОГ – поверхневі фрактальні агломерати (S). Аналогічні закономірності в утворенні фрактальних структур спостерігались при синтезі системи  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ .

Дослідження показали, що метод послідовного осадження дозволяє синтезувати осади, що не потребують розмелу та забезпечують отримання кераміки з високим рівнем електрофізичних властивостей.

Дослідження електрофізичних властивостей керамічних зразків показали, що опір границь зерен та об'єму зерен є близькими по величині. В районі температури 900 К вклад електричного опору об'єму зерен в загальний опір значно більший, ніж границь зерен. Це свідчить про те, що загальна провідність матеріалів, в основному визначається провідністю об'єму зерен. Це важлива перевага матеріалів на основі оксиду цирконію, стабілізованих оксидом церію.

Електронна провідність як функція кисневої активності ( $\alpha_{\text{O}_2}$ ) досліджувалась в інтервалі від  $\alpha_{\text{O}_2} \approx 10^{-1}$  до  $\alpha_{\text{O}_2} \approx 10^{-20}$ , використовуючи поляризаційну техніку Hebb-Wagner з платиновим блокуючим мікроелектродом. Результати досліджень матеріалів  $0.88\text{ZrO}_2-0.09\text{CeO}_2-0.03\text{Y}_2\text{O}_3$  при 970К показали, що електронна провідність не перевищує 0.2% від загальної провідності. Величина електронної провідності суттєво залежить від парціального тиску кисню (рис. 3).

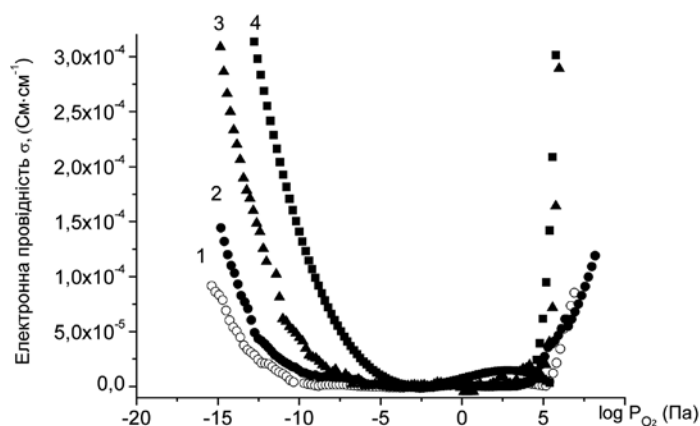


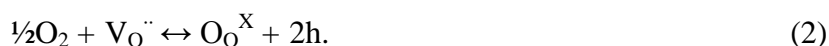
Рис. 3. Електронна провідність зразка  $0.88\text{ZrO}_2-0.09\text{CeO}_2-0.03\text{Y}_2\text{O}_3$  в залежності від парціального тиску кисню при різних температурах: 920 К (1), 970 К (2), 995 К (3), 1020 К (4)

## **Використання водню**

Коли диоксид цирконію знаходиться у відновній атмосфері (наприклад, при низькому парціальному тиску кисню та високій температурі), рівновагу тверде тіло-газ можна описати співвідношенням:



При низькій кисневій активності рівновага (1) зміщується вправо з утворенням кисневих вакансій і електронів. При цьому спостерігається частковий перехід  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ , що приводить до виникнення n-типу провідності. При високих значеннях  $\text{O}_2$  провідність теж збільшується за рахунок утворення р-типу провідності, що можна представити наступним співвідношенням:



Для практичного використання в паливних комітках кисневі провідники повинні мати електронну провідність менше 1%. Проведені дослідження показали, що кисневі провідники на основі  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  можуть працювати в широкій області парціальних тисків кисню.

### **Синтез, структура і властивості кисеньпровідних плівок оксиду цирконію, синтезованих золь-гель методом**

Для синтезу плівкових матеріалів складних оксидних систем на основі стабілізованого диоксиду цирконію золь-гель методом використовували кристалогідрати оксохлориду цирконію “х.ч.”  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , нітрату ітрію  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  “х.ч.” та нітрату церію  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  “х.ч.”. Як диспергуюче середовище та розчинник використовували етанол “ч.”. Плівки наносили на підкладки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом центрифугування.

Були одержані плівки, що відповідали складам:  $(\text{ZrO}_2)_{0.97} \cdot (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ ,  $(\text{ZrO}_2)_{0.92} \cdot (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ ,  $(\text{ZrO}_2)_{0.9} \cdot (\text{CeO}_2)_{0.1}$  та  $(\text{ZrO}_2)_{0.9} \cdot (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06} \cdot (\text{CeO}_2)_{0.04}$ . На першому етапі плівки наносили на підкладки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Фазовий склад плівок наведений в табл. 1.

**Таблиця 1. Фазовий склад плівок в залежності від хімічного складу та термообробки**

Хімічний склад плівок	Фазовий склад плівок			
	Термообробка при T = 870 K	Термообробка при T = 1070 K	Термообробка при T = 1370 K	Термообробка при T = 1570 K
$(\text{ZrO}_2)_{0.97} \cdot (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$	c-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>
$(\text{ZrO}_2)_{0.92} \cdot (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$	c-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>
$(\text{ZrO}_2)_{0.9} \cdot (\text{CeO}_2)_{0.1}$	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>
$(\text{ZrO}_2)_{0.9} \cdot (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06} \cdot (\text{CeO}_2)_{0.04}$	c-ZrO <sub>2</sub> + t-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub> + t-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub> + t-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub> + t-ZrO <sub>2</sub>



## Використання водню

Зазвичай фазоутворення в тонких плівках на основі диоксиду цирконію в температурному інтервалі 870-1170К відбувається по схемі  $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ . Як впливає з табл. 1, підкладка  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  стабілізує  $c\text{-ZrO}_2$  у всьому досліджуваному інтервалі  $T=870\text{-}1570$  К. Плівки, що відповідають складам  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}\cdot(\text{CeO}_2)_{0.1}$  та  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}\cdot(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06}\cdot(\text{CeO}_2)_{0.04}$ , характеризуються тетрагональною та сумішню тетрагональної та кубічної фаз відповідно.

Дослідження показали, що щільність плівок може змінюватись в залежності від хімічного складу. Можна припустити, що однією з причин цього є відмінність у фазових складах синтезованих плівок. Так, в однофазних системах складу  $(\text{ZrO}_2)_{0.92}\cdot(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ ,  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}\cdot(\text{CeO}_2)_{0.1}$ , де спостерігається кубічна та тетрагональна фази відповідно, розмір та щільність зерен значно відрізняються від зразка складу  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}\cdot(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06}\cdot(\text{CeO}_2)_{0.04}$ , де спостерігається суміш кубічної та тетрагональної фаз. Плівки, де кристалізується тільки кубічна або тетрагональна фази, мають значно меншу щільність у порівнянні з плівками, де існує суміш кубічної та тетрагональної фаз. Це узгоджується з даними малокутової рентгенографії, які вказують на утворення більш щільних поверхнево-фрактальних наночасток з гладкою поверхнею саме в зразках складу  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}\cdot(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06}\cdot(\text{CeO}_2)_{0.04}$ , які містять суміш кубічної та тетрагональної фаз.

Дослідження йонної провідності плівок систем  $(\text{ZrO}_2)_{0.92}\cdot(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ ,  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}\cdot(\text{CeO}_2)_{0.1}$  та  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}\cdot(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06}\cdot(\text{CeO}_2)_{0.04}$  наведені на рис. 4.

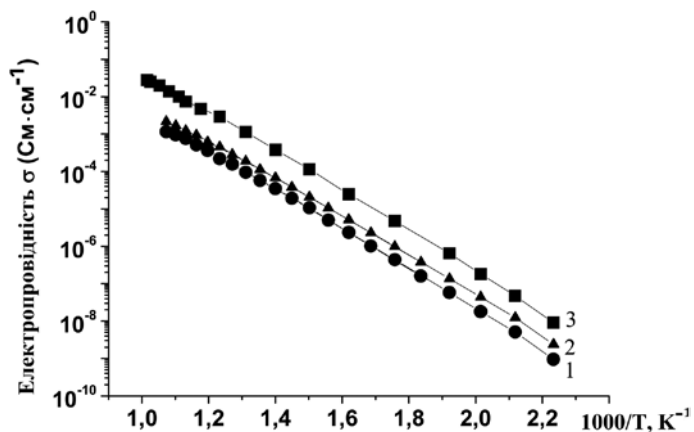


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності плівок  $(\text{ZrO}_2)_{0.92}\cdot(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$  (1),  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}\cdot(\text{CeO}_2)_{0.1}$  (2) та  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}\cdot(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06}\cdot(\text{CeO}_2)_{0.04}$  (3)

Як видно з рис. 4, плівки всіх трьох складів характеризуються високою йонною провідністю. Крім того, значення йонних провідностей вказаних плівок перевищують значення отриманих нами для об'ємних керамічних матеріалів на основі систем  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-CuO}$  та  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Провідність зразка складу  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}\cdot(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06}\cdot(\text{CeO}_2)_{0.04}$ , де спостерігається суміш кубічної та тетрагональної фаз, значно вища за йонні провідності однофазних плівок.

### **Синтез керамічних і плівкових матеріалів на основі $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$**

Манганіт лантану-стронцію ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) задовольняє багатьом вимогам, які пред'являються до катодних матеріалів паливних комірок на основі оксиду цирконію. Він стабільний в кисневій атмосфері, має високу електронну провідність, термічні коефіцієнти розширення манганіту лантану-стронцію і стабілізованого оксиду цирконію є близькими. Заміщення іонів  $\text{La}^{3+}$  йонами  $\text{Sr}^{2+}$  не приводить до збільшення концентрації кисневих вакансій. Тому електронна провідність збільшується лінійно зі збільшенням кількості іонів  $\text{Sr}^{2+}$  до 50% [10]. Нажаль, при концентраціях стронцію вище 30 мол % манганіт лантану стронцію (катод) починає реагувати при високій температурі зі стабілізованим оксидом цирконію (твердий електроліт) з утворенням  $\text{SrZrO}_3$  [11] та  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [12]. Фази  $\text{SrZrO}_3$  і  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  мають високий електричний опір і їх присутність різко знижує ефективність роботи катодного матеріалу. Тому як катодні часто використовують матеріали системи  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , де концентрація стронцію не перевищує 20-30 моль %.

Метою даного етапу була розробка катодних матеріалів на основі манганітів лантану-стронцію системи  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (де  $x = 0.2-0.3$ ) зі структурою перовскіту в об'ємному і плівковому вигляді, а також встановлення взаємозв'язку їх хімічного складу, структури, електрофізичних властивостей, що дозволило б оптимізувати хімічний склад та технологію одержання катодних матеріалів і синтезувати плівки на основі манганіту лантану-стронцію.

#### ***Вплив способу синтезу на фазові перетворення, структуру і магнітні властивості $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$***

При синтезі твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  використовувались метод твердофазних реакцій, метод осадження з розчинів і золь-гель метод. При виконанні першого способу в якості вихідних реагентів використовувались  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ("ос.ч."),  $\text{SrCO}_3$  ("х.ч."). Гомогенізуючий помел здійснювали в кульовому млині з бідистильованою водою. Отриману шихту упарювали, додатково сушили при температурі 370–390 К, пропускали через капронове сито і проводили синтез при 1220–1320 К впродовж 2–24 год. Синтез проводили поетапно з перетиранням шихти після кожного етапу. При осадженні із розчинів як вихідні реагенти використовували водні розчини солей  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , а також розчини  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Для забезпечення повноти осадження мангану використовували концентровані розчини  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При золь-гель технології як вихідні реагенти

## Використання водню

використовували  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Утворення фази типу перовскиту при термообробці зразків шихти, отриманої методом твердофазних реакцій, починається при температурі 970 К і завершується при 1370 К (табл. 2).

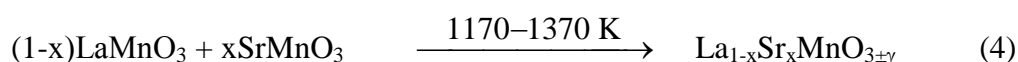
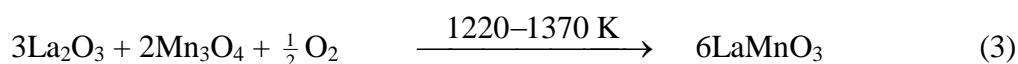
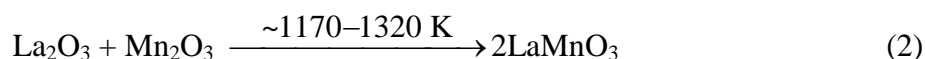
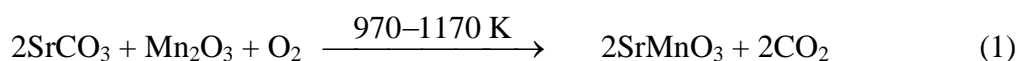
**Таблиця 2. Фазовий склад манганітів  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  в залежності від умов синтезу і термообробки**

Т, К	Твердофазний синтез	Синтез із розчинів	Золь-гель синтез
970	$\text{P}(3)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (31), $\text{La}_2\text{O}_3$ (24), $\text{SrCO}_3$ (18), $\text{La}(\text{OH})_3$ (10.5), $\text{SrO}$ (10.5), $\alpha\text{-SrMnO}_3$ (3)	$\text{P}(48)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (21), $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ (15), $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ (8), $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (7), $\text{SrCO}_3$ (1),	$\text{P}$ (100)
1270	$\text{P}(86)$ , $\text{La}_2\text{O}_3$ (10), $\alpha\text{-SrMnO}_3$ (3), $\text{Mn}_3\text{O}_4$ (1)	$\text{P}(93)$ , $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ (4), $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_4$ (2), $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (1)	$\text{P}$ (100)
1370	$\text{P}$ (100)	$\text{P}(93)$ , $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ (4), $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_4$ (2), $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (1)	$\text{P}$ (100)
1570	$\text{P}$ (100)	$\text{P}$ (100)	$\text{P}$ (100)

Примітка: P-фаза перовскиту  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ ; в дужках указані відсоткові співвідношення ваз.

На дифрактограмах цих зразків після термообробки в інтервалі температур 970–1370 К, крім початкових компонентів ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ), продуктів гідратації  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{La}(\text{OH})_3$ ) і продуктів дисоціації  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  і  $\text{SrCO}_3$  ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  і  $\text{SrO}$ ), присутня фаза перовскиту та невелика кількість фази  $\alpha\text{-SrMnO}_3$  з гексагональною структурою (пр. гр.  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ), яка в процесі термообробки трансформується в структуру типу перовскиту  $\beta\text{-SrMnO}_3$  (пр.гр.  $\text{Pm}_3\text{m}$ ).

Проведені дослідження показали, що процес утворення  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  при стехіометричному співвідношенні катіонів  $\frac{\text{La} + \text{Sr}}{\text{Mn}} = 1$  можна описати наступними схемами:



## Використання водню

При використанні методу осадження із розчинів формування фази перовскиту також починається при 970 К. Утворення структури перовскиту лімітується проміжними фазами термостабільного монооксидкарбонату лантану ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ), а також  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$  і  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_4$ . Формування при температурі 970 К  $\beta$ -модифікації  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ , яка характеризується перовскитоподібною структурою типу  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , аналогічною структурі  $\text{La}_2\text{MnO}_4$ , створює умови для формування твердих розчинів заміщення типу  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_4$ . Потрібно зазначити, що при термообробці шихти, спресованої в брикети, побічні фази зникають лише при 1570 К.

При використанні методу золь-гель синтезу однофазна структура перовскиту формується вже при 970 К, що є значною перевагою порівняно з методами твердофазного синтезу й осадження із розчинів.

Формування кристалічної структури манганітів  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm y}$  відбувається при одночасній дії двох розмірних чинників, що компенсують один одного: збільшення середнього радіусу іонів підгратки А при заміщенні іонів лантану ( $R_{\text{к.ч.12}} = 1.32 \text{ \AA}$ ) на іони стронцію ( $R_{\text{к.ч.12}} = 1.44 \text{ \AA}$ ) і зменшення середнього радіусу іонів підгратки В внаслідок заміни частини іонів  $\text{Mn}^{3+}$  в низькоспіновому ( $R_{\text{LS}} = 0.58 \text{ \AA}$ ) і (або) високоспіновому стані ( $R_{\text{HS}} = 0.65 \text{ \AA}$ ) іонами  $\text{Mn}^{4+}$  ( $R_{\text{к.ч.6}} = 0.54 \text{ \AA}$ ). Зменшення параметрів  $a$  і  $c$  та об'єму елементарної комірки деформованого перовскиту зі збільшенням вмісту стронцію ( $x$ ) обумовлено переважанням другого чинника внаслідок збільшення кількості  $\text{Mn}^{4+}$  і стиснення октаедрів  $\text{MnO}_6$ .

На підставі аналізу залежності середнього іонного радіусу катіонів, що займають А і В позиції в перовскитах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}^{3+}_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_{3\pm y}$ , від  $x$ ,  $y$  і спінового стану іонів  $\text{Mn}^{3+}$  можна припустити, що значна доля катіонів  $\text{Mn}^{3+}$  в досліджуваних манганітах ( $\geq 60\%$ ) знаходиться в високоспіновому стані  $\text{Mn}^{3+}_{\text{HS}}$ , що узгоджується з теоретичними розрахунками, приведеними в роботі [13]. Зменшення на 1.5% об'єму елементарної комірки в інтервалі значень  $x$  від 0.175 до 0.30, коли середній радіус іонів підгратки А збільшується на 1.12%, може бути реалізовано при значному зменшенню середнього радіусу іонів підгратки В. Це може відбутися, якщо іони  $\text{Mn}^{3+}$  в структурі манганітів на основі лантану знаходяться переважно в високоспіновому стані, оскільки  $\bar{R}_V$  при заміщенні  $(\text{Mn}^{3+}_{\text{HS}})_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y$  зменшується на 3.4%, а при заміщенні  $(\text{Mn}^{3+}_{\text{LS}})_{1-y}\text{Mn}^{4+}_y$  – на 1.6%.

Зі збільшенням  $x$  кількість  $\text{Mn}^{4+}$  і, отже, формальний заряд марганцю збільшується у всьому дослідженому діапазоні температур спікання. Істотне зростання вмісту  $\text{Mn}^{4+}$  зі зростанням температури спікання спостерігається для складів з  $x=0.175$ . Для  $x=0.225$  рівновага між іонами  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  досягається при температурі 1570 К, а

## **Використання водню**

для  $x=0.3$  – при температурі  $\leq 1520$  К. Впливаючи на співвідношення  $Mn^{3+}$  і  $Mn^{4+}$  можна керувати величиною провідності катодного матеріалу.

### ***Синтез плівок на основі $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm y}$***

Для нанесення плівок катоду в паливних комірках на сьогоднішній день, як правило використовують метод трафаретного друку (screen printing technique). Для одержання плівок катодного матеріалу на основі  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  використовували нанопорошок, синтезований золь-гель методом, який забезпечує формування структури перовскиту при низькій температурі ( $\sim 970$  К). Для порівняльного аналізу структурних і електрофізичних властивостей плівок, отриманих методом трафаретного друку, плівки  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  були також синтезовані методом магнетронного напилення. На першому етапі плівки  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  наносили на підкладку полікору ( $\alpha-Al_2O_3$ ), що дозволило відпрацювати технологію їх нанесення.

Аналіз рентгенограм плівки, отриманої з порошку  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  методом трафаретного друку, показав присутність переважної орієнтації (параметр текстури  $G=0.15(2)$ ). Кристаліти орієнтуються в напрямі  $[001]$ , що приводить до посилення рефлексів від площин  $(001)$  і близьких до них. Виходячи з отриманих значень параметра текстури  $(0.15)$  у випадку нанесення плівки  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  методом трафаретного друку, частки мають пластинчасту форму. Товщина нанесеної плівки могла досягати 80 мкм.

В плівці, отриманій методом магнетронного напилення, також спостерігається переважна орієнтація, але в напрямі  $[110]$ , яка приводить до посилення рефлексів від площин  $(110)$ . Виходячи з отриманого значення параметра текстури ( $G=1.4(2)$ ) можна зробити висновок, що частки мають форму голок. Це узгоджується з даними роботи [14], в якій вказується, що при магнетронному напиленні  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  частки розташовуються у вигляді перпендикулярних до поверхні підкладки нанокристалічних стовпчиків. Нанесена методом магнетронного напилення плівка складу  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  мала товщину 0.7 мкм.

На наступному етапі плівка  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  методом трафаретного друку наносилась на  $ZrO_2-NiO$  (анод паливної комірки) (рис. 5 а) і шар стабілізованого оксиду цирконію  $ZrO_2-Y_2O_3$ , який попередньо наносили на  $ZrO_2-NiO$  (анод) (рис. 5 в). Як показали дослідження, метод трафаретного друку дозволяє змінювати пористість плівки  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  і її товщину.

## Використання водню

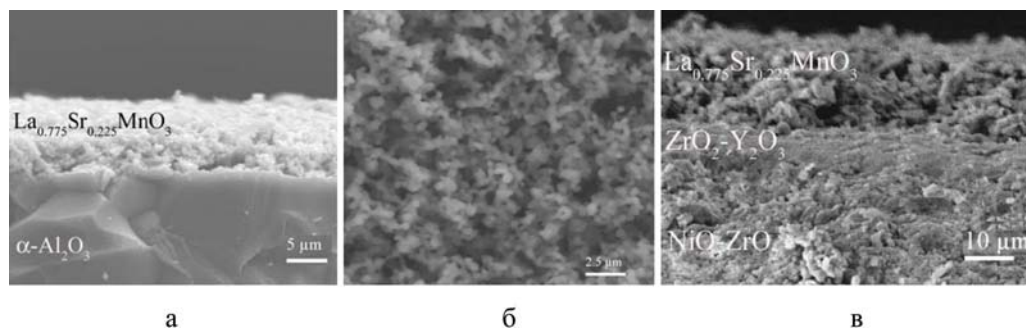


Рис. 5. Мікрофотографії плівки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесеної методом трафаретного друку на різні підкладки: (а) зріз плівки, (б) поверхня плівки нанесеної на підкладку із полікору ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); (в) мікрофотографія багатошарової структури “анод ( $\text{NiO-ZrO}_2$ ) - електроліт ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) - катод ( $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ )”

З підвищенням температури спікання електроопір плівок, отриманих методом трафаретного друку, падає, що пов'язано з процесом спікання часток. Це приводить до зниження внеску в електроопір міжзеренних границь, де, згідно роботи [15], спостерігається структурна та магнітна разупорядкованість, а також відхилення хімічного складу від номінального і пов'язана з ним зміна співвідношення  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ . Зміна співвідношення  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  при підвищенні температури спікання керамічних зразків манганітів  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  впливає на електропровідність плівок.

Дослідження електрофізичних властивостей показали, що з підвищенням температури обробки плівок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , отриманих методом трафаретного друку, електроопір падає, досягаючи мінімуму після термообробки при 1440 К. Спікання часток між собою приводить до зниження внеску в електроопір міжзеренних границь. Останнє можна пояснити зміною співвідношення  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  в плівках, яке відбувається після термообробки плівок при різних температурах. На відміну від плівок, отриманих методом магнетронного напилення, плівки, отримані методом трафаретного друку, мають більш пористу структуру, що істотно впливає на співвідношення  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ .

\*\*\*

Таким чином, в результаті проведених досліджень отримані нові дані, які є важливими при створенні низькотемпературних (970-1070 К) керамічних паливних елементів. Зокрема, при синтезі стабілізованого оксиду цирконію методом осадження із розчинів утворюються наночастки, які самоорганізуються, утворюючи різного типу фрактальні структури: масові та поверхневі. Встановлено, що зміна умов синтезу впливає на послідовність типів фрактальних структур. Фрактальна структура, яку

## **Використання водню**

утворюють наночастки, впливає на властивості керамічних матеріалів на їх основі. Показано, що масово-фрактальна агрегація сприяє покращенню фільтрації, утворенню слабкоагломерованих осадів і зменшенню на 200-300° температури спікання кераміки на основі стабілізованого оксиду цирконію.

Показано, що  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  розчиняється в  $\text{ZrO}_2$ , але не є стабілізатором його високотемпературних фаз. Проте, часткове заміщення йонів  $\text{Y}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  в системі  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  підвищує стабільність високотемпературної фази  $\text{ZrO}_2$  у часі.

Встановлено, що при збільшенні співвідношення вмісту стабілізуючих оксидів  $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  та їх суми  $\text{CeO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$  збільшується киснева провідність. При зменшенні розмірів зерен кераміки спостерігаються вищі значення кисневої провідності границь зерен у порівнянні з об'ємом зерен. В синтезованих системах спостерігалась незначна електронна провідність ( $\leq 0.2\%$ ) при високих температурах в широкій області парціальних тисків кисню ( $10^{-15} \text{ Па} < P_{\text{O}_2} < 10^5 \text{ Па}$ ), яка проходить через мінімум, що обумовлено зміною типу провідності в залежності від парціального тиску. За рівнем кисневої та електронної провідності синтезовані матеріали на основі  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  можуть бути рекомендовані для використання як твердий електроліт для низькотемпературних (970-1070 К) керамічних паливних елементів.

При синтезі катодних матеріалів на основі системи  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  показано, що золь-гель метод дозволяє отримати однофазну структуру перовскиту при більш низьких температурах ( $T \leq 870 \text{ К}$ ) порівняно з методом твердофазного синтезу ( $T \leq 1370 \text{ К}$ ) і осадженням із розчинів ( $T \leq 1620 \text{ К}$ ), що важливо при використанні в низькотемпературних керамічних паливних елементах. Синтезовані плівки манганіту лантану-стронцію методом трафаретного друку та магнітронного напилення. Показано, що методом трафаретного друку можна отримати пористі плівки, величину пор яких можна змінювати. Синтезовані плівки характеризуються високою електронною провідністю.

Потрібно зазначити, що розробка низькотемпературних керамічних паливних елементів є одним із пріоритетних напрямків досліджень при розробці паливних комірок. В значній мірі від успіхів в цьому напрямку буде залежати широке впровадження керамічних паливних елементів в техніці. Можливими шляхами зниження робочих температур керамічних паливних елементів до 970-1070 К і нижче є підвищення кисневої провідності матеріалів на основі стабілізованого оксиду цирконію і розробка нових кисневих провідників, або створення паливних елементів на протонних провідниках, які, як правило, мають вищу провідність порівняно зі стабілізованим оксидом цирконію в указаному діапазоні температур.

### Перелік посилань

1. Ralph J.M., Schocler A.C., Krumpelt M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. *J. Materials Science* 2001;36:1161-1172
2. Kim J.-W., Virkar A.V., Fung K.-Z. and et.al. Polarization effects in intermediate temperature, anode-supported solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc* 1999;146:69-78
3. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Часть II. 2004. Киев. С. 111
4. Beaucage G. Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering. *J. Appl. Crystallogr* 1995;28:717-728
5. Boutz M.M.R., Winnubst A.J.A., Hartgers F., A.J. Burggraaf. Effect of additives on densification and deformation of tetragonal zirconia. *J. Mater. Sci* 1994;29:5374-5382
6. Badwal S.P.S. Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. *Solid State Ionic* 1992;52:23-32
7. Boulay D., Maslen E. N., Streltsov V. A., Ishizawa N. A synchrotron X-ray study of the electron density in  $\text{YFeO}_3$ . *Acta Crystallographica Section B* 1995;51:921-929
8. Duh J.G., Lee M.Y. Fabrication and sinterability in  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . *J. Mater. Science* 1989;24:4467-4474
9. Lee C.H., Choi G.M.. Electrical conductivity of  $\text{CeO}_2$ -doped YSZ. *Solid State Ionics* 2000;135:P.653-661
10. Li Z., Behruzi M., Fuerst L., Stover D. Crystalline structure and electrical conductivity of bulk-sintered and plasma-sprayed  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  with  $0 < x < 0.9$ . In *Proceedings of the 3rd International Symposium of Solid Oxide Fuel Cells, Electrochemical Society Proceedings, V. 93-94*. Edited by S. C. Singhal and H. Iwahara. The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1993. P.171–179
11. Stochniol G., Syskakis E., Naoumidis A. Chemical compatibility between strontium-doped lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* 2005;78:929-932
12. Mitterdorfer A., Gauckler L.J.  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  formation and oxygen reduction kinetics of the  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_y\text{O}_3, \text{O}_2(\text{g})|\text{YSZ}$  system. *Solid State Ionics* 1998;111:185-218
13. Haghiri-Gosnet A-M., Renard J-P. CMR manganites: physics, thin films and devices. *J. Phys. D: Appl. Phys* 2003;36:R127-R150
14. Ghosh B., Brar L.K., Jain H. Growth of oriented films of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  on  $\text{SrTiO}_3$  using chemical solution deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys* 2004;37:1548-1553
15. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Voronin V.I. Phase equilibria in the La–Sr–Mn–O system. *J. Solid State Chemistry* 1997;134:38–44



### **3.4. КЕРАМІЧНА ПАЛИВНА КОМІРКА НА МЕТАЛОКЕРАМІЧНІЙ ОСНОВІ**

Паливні комірки є пристроями, які безпосередньо перетворюють хімічну енергію речовини в електрику і тепло. На даний час твердооксидні паливні комірки (ТОПК) розглядаються як одні з найбільш придатних кандидатів, що можуть бути використані для виробництва «чистої» енергії у низці сегментів енергетичного ринку. Розробкою технологій одержання паливних комірок займаються багато провідних фірм і організацій світу, такі як Rolls Roys (Великобританія), Siemens-Westinghouse (Німеччина), United Technology (США), Forschungszentrum Juelich (Німеччина), Toyota, General Motors та ін. Останнім часом досягнуті певні успіхи в розробці паливних комірок. Однак стрімкому виходу даної технології на світовий ринок заважають висока собівартість і все ще неприйнятний процент деградації паливної комірки з часом. Знизити ціну, а заодно, і сповільнити процес деградації ТОПК можливо за рахунок зменшення робочої температури з 900 – 1000 °С до рівня середніх температур – 600 – 700 °С. Проте, внаслідок зменшення температури значно погіршується йонна провідність ключового складового елемента ТОПК – електроліту, на основі оксиду цирконію з ітрієвою стабілізацією, який найширше використовується при виготовленні ТОПК. Також, в області середніх температур відбуваються великі поляризаційні втрати і на класичному катодному матеріалі – манганіті лантану, який допований стронцієм. Як можна бачити, для вирішення проблеми створення технології ТОПК з високою ефективністю роботи в області середніх температур необхідно провести систематичні дослідження з пошуку нових матеріалів для складових паливних комірок із задовільними фізико-хімічними та механічними властивостями в районі температур 600 – 700 °С.

В роботі наводяться дані щодо дослідження матеріалів для середньотемпературних (600 °С) цирконієво-керамічних паливних комірок, та власне комірок, де прослідковується шлях перетворення первинних речовин у шаруватий

## **Використання водню**

макрокомпозит, який реалізує процес перетворення хімічної енергії речовини, у даному випадку паливного газу – водню чи то вуглеводню, метану чи пропану, та окиснювача – кисню з повітря, у електричну енергію та тепло. Результатом є демонстрація портативної батареї паливних комірок, яка забезпечує біля 4 Вт потужності електричного струму при роботі від побутового газу пропан-бутан і температурі 600 °С.

### **Одержання та властивості порошків 10Sc1CeSZ та кераміки на їх основі**

Основним утворюючим елементом паливної комірки є електроліт, на обидві боки якого, у пласкому його варіанті, накладаються електроди: катод та анод.

Класичними матеріалами для складових паливної комірки є: для електроліту – двоокис цирконію (цирконія) кубічної будови (стабілізований двоокисом ітрію або іншими окисами); для аноду – кермет Ni-ZrO<sub>2</sub>; для катоду – перовскіт із суміші окисів лантану, стронцію, марганцю тощо. Усі складові керамічної комірки принципово можуть бути тонкоплівковими. Тому для комірки потрібен носій, яким може бути або один з електродів, або сам електроліт, які для забезпечення несучої здатності мають бути порівняно товстими. Останнім часом найбільш поширеним варіантом побудови керамічної комірки є така, в якій носієм є анод. Такий варіант комірки був використаний при виконанні роботи з розробки пласкої керамічної паливної комірки.

Наявний світовий досвід показує, що мікроструктура матеріалів, з яких складається керамічний перетворювач, істотним чином впливає на властивості паливних комірок, а електроліт, будучи нанорозмірним, має найвищу іонну провідність.

Цирконія, стабілізована окисами скандію та церію (10Sc1CeSZ), має не тільки високу провідність, а й довготривалу стабільність [2]. Вона є перспективною альтернативою до застосування в якості електроліту в керамічних паливних комірках замість цирконії, стабілізованої ітрієм, яка, як правило, застосовується через свою дешевизну та високу йонну провідність в області високих температур (~1000 °С). Максимальну провідність при 600 °С показує цирконієвий електроліт з додаванням 10-мол. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3, 4]. Проте, помічено деяке зменшення електричної провідності при старінні системи ScSZ з вмістом Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> менш, ніж 10-мол. %, через фазові перетворення з кубічної в тетрагональну фазу зі зміною об'єму в 0,15 %. Щоб запобігти цьому, зазвичай, додають невелику кількість (1-мол.%) окису церію або окису алюмінію [4].

# **Використання водню**

## **Експериментальна частина**

Керамічні матеріали виготовляються з порошків, які переводяться у кінцевий виріб за допомогою різноманітних керамічних технологій, які базуються на спіканні порошків або на перенесенні їх через парову фазу за допомогою, наприклад, електронно-променевого випаровування та осадження.

Порошок двоокису цирконію виготовляли за технологією спільного осадження порошку з водного розчину, яка була розроблена Інститутом проблем матеріалознавства (ІПМ) та Українським хіміко-технологічним університетом (УДХТУ). Сам порошок 10Sc1CeSZ для дослідів був виготовлений на Вільногірському гірничо-металургійному комбінаті і був помаркований як UKR. Були проведені порівняльні дослідження порошку UKR та комерційних порошків, які були виготовлені фірмами Praxair (США) та Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo (DKKK) (Японія). Морфологія порошку досліджувалась методами просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ, JEM 100CXII, JEOL, Японія). Фазовий склад був досліджений за допомогою дифракції рентгенівських променів (XRD, DRON, RF); розподіл агломератів порошку за розмірами був досліджений методами лазерної гранулометрії, а питома поверхня – методом БЕТ. Поверхні руйнування досліджувались за допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM, Superprobe 733, JEOL).

Для виготовлення кераміки була використана лабораторна піч (VMK 1600, Linn High Therm, Німеччина). Керамічні балочки розміром 4x4x40 мм<sup>2</sup> були скомпактовані, застосовуючи різний тиск (20-80 МПа), методом холодного ізостатичного пресуванням (ХІП) та спечені при температурі 1550 °С протягом 1,5 години. Діскоподібні зразки (діаметр - 15 мм, товщина - 2 мм) були скомпактовані методом одновісного пресування (ОП, 30 МПа) та спечені при різних температурах (1250-1500 °С), при швидкості нагріву в 200 град/година та ізотермічній витримці 1,5 години.

Щільність (поруватість) зразків була визначена методом гідростатичного зважування.

Зразки, спресовані ізостатично, були відполіровані алмазним абразивом для подальшого випробування на триточковий згин. Після цього, зразки були надрізані алмазним лезом товщиною 150 мкм для дослідження на тріщиностійкість. Двовісний згин для неполірованих діскоподібних зразків був застосований як простий та швидкий метод для визначення оптимальної температури спікання.

Структура та механізм руйнування зразків були досліджені за допомогою скануючого електронного мікроскопу (Superprobe 733, JEOL).

Комплексний опір зразків (імпеданс) на повітрі керамічних зразків був виміряний за допомогою приладу Solartron 1260 на частотах 6 МГц – 0,1 Гц в інтервалі

## Використання водню

температур 250-850 °С. Для створення контактів на кожному електроді використовували платинову пасту, яку відпалювали при температурі 900 °С протягом 1 години.

Паливні комірки випробували за допомогою стенду Medusa (Scribner, США).

## Обговорення результатів

X-променевий аналіз виявив, що твердий розчин цирконії, який стабілізований двоокисом скандію та окисом церію, має кубічну структуру. За шириною дифракційних піків порошки чергуються у такій послідовності: UKR, DKKK, Praxair. Площа питомої поверхні порошоків змінюється у такій послідовності (48,28 - 11,61 - 4,98 м<sup>2</sup>/г), відповідно до зростання розмірів первинних частинок порошку (20-50; 100-200; 100-300 нм, рис. 1).

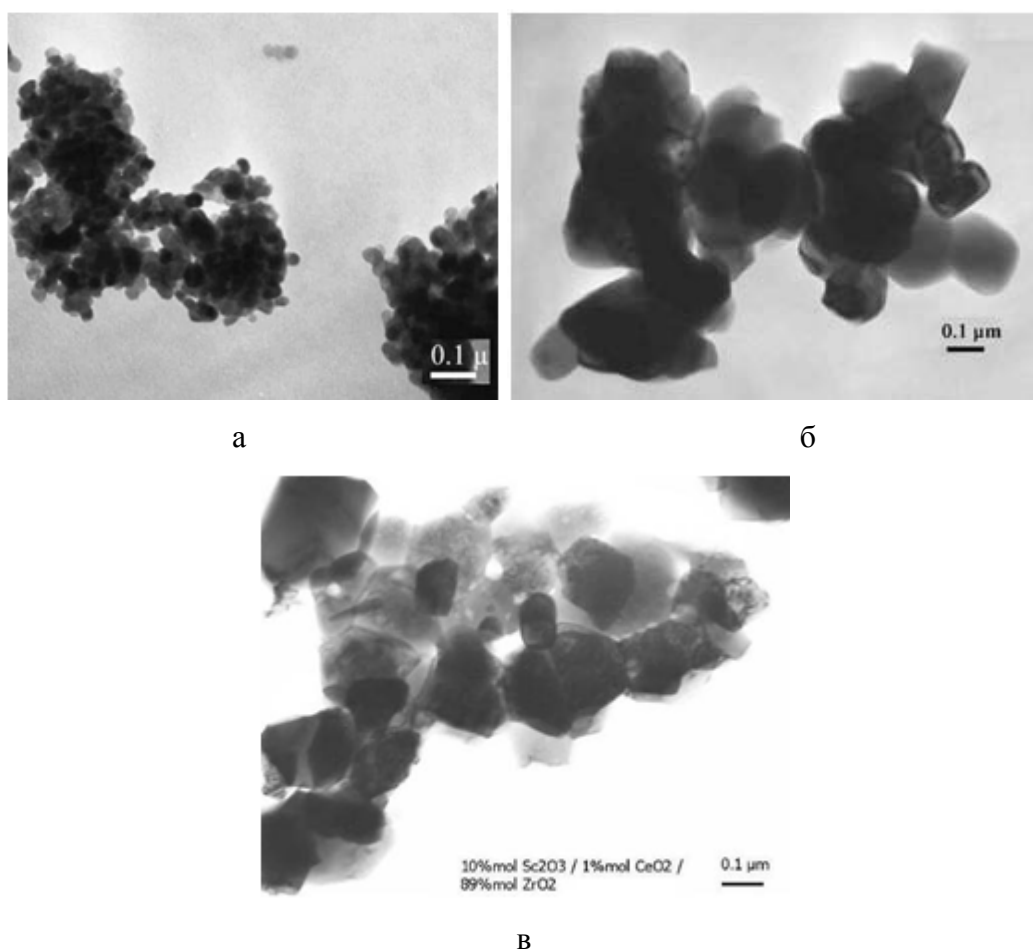


Рис. 1. Зображення 10Sc1CeSZ порошоків: UKR (а), DKKK (б) та Praxair (в) у просвічуючому електронному мікроскопі

Порошки двоокису цирконію були досліджені на наявність та вміст домішок. Найбільш "чистим" є порошок DKKK, в якому вміст домішок складає тисячні долі відсотку. Вміст домішок в порошках UKR та Praxair складає соті долі відсотка: 0,025-

## Використання водню

мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та 0,02-мас. %  $\text{MgO}$  в UKR та 0,14- мас. %  $\text{TiO}_2$  в Praxair; 0,05-мас. %  $\text{SiO}_2$  для обох порошків; майже однакова кількість K, Na, Ca, Fe присутня в обох порошках.

Температура спікання впливає на мікромеханізм руйнування кераміки Praxair таким чином (Рис. 2, крива в): міжзеренне руйнування при 1350 °С, відкольне руйнування при 1450 °С, міжзеренне руйнування при 1550 °С. Міцність сягає свого максимуму 220 МПа при температурі спікання 1450 °С. Підвищення температури спікання знижує значення міцності до 210 МПа.

Кераміка DKKK (Рис. 2, крива б), сягає максимальної міцності ~ 375 МПа при температурі спікання 1350-1400 °С. Зростання температури спікання призводить до значного зниження рівня міцності до 150-180 МПа. Спікання розпочинається при досить низьких температурах, а саме, при 1250 °С. Кераміка DKKK досягає практично максимальної щільності вже при 1350 °С. При температурі 1450 °С субзеренна структура практично не спостерігається і міцність падає до рівня 150-180 МПа. При цьому розмір зерен зростає до 5 мкм при температурі спікання 1550 °С. Відкольний механізм руйнування є доказом високої адгезії між зернами, а відсутність фрагментації поверхні самого відколу свідчить про досконалість внутрішньої будови тіла зерна.

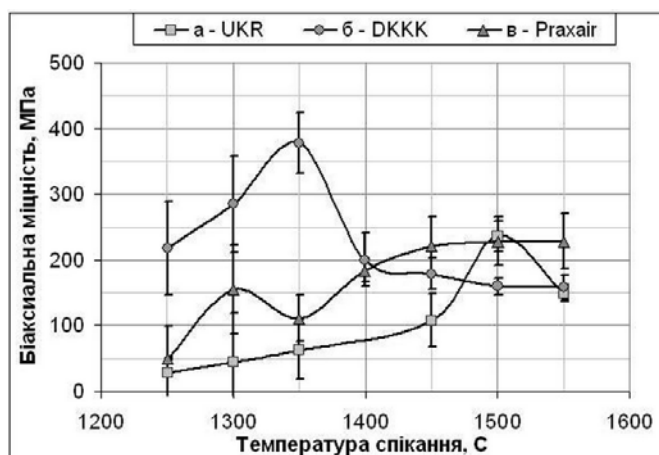


Рис. 2. Залежність двовісної (біаксиальної) міцності кераміки від температури її спікання: UKR (а), DKKK (б), Praxair (в)

На рис. 2 (крива а) приведено залежність міцності кераміки UKR від температури спікання. Встановлено, що частинки починають спікатися при температурі не нижче 1350 °С, а поєднуються між собою без помітних меж при температурі 1450 °С. При температурі спікання 1550 °С створюється міцний поруватий каркас, в якому зерна руйнуються за відкольним механізмом, що свідчить про високу адгезію між частинками та агломератами. Порівняно невисока міцність кераміки UKR, яка була виявлена у цьому досліді, пояснюється перш за все високою поруватістю зразків, яка спеціально була забезпечена додатковою агломерацією порошку. Висока поруватість

## Використання водню

була потрібна для забезпечення властивостей заготовок для їхнього подальшого розпорощення і осадження тонких плівок за допомогою електронного променя.

Для виготовлення електроліту-носія комірки нами було розроблено новий порошок 10Sc1CeSZ методами гідротермальним та співосадженням. Міцність зразків цих електролітів при оптимальному їх спіканні може сягати  $400 \pm 50$  МПа (Рис. 3а). Руйнуються ці електроліти виключно відколом (Рис. 3б).

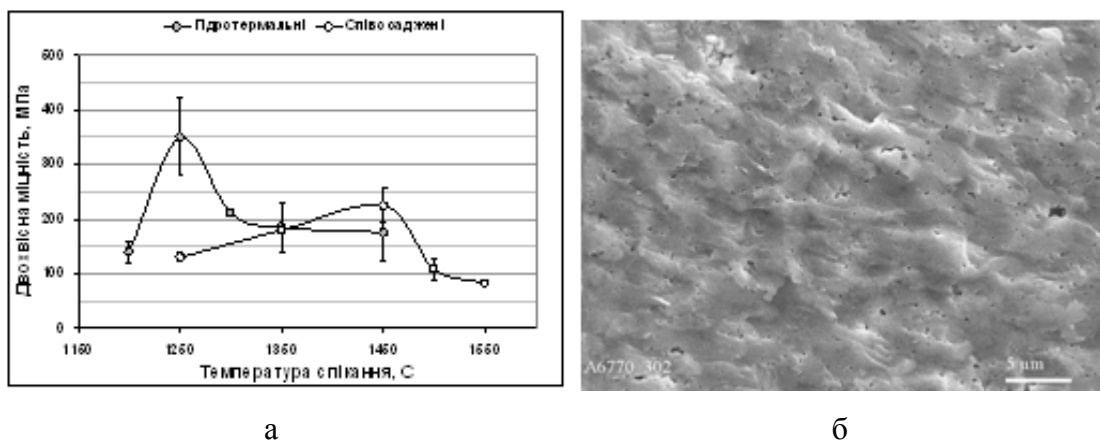


Рис. 3. Міцність зразків електроліту з нових порошоків 10Sc1CeSZ UKR, виготовлених методами гідротермальним та співосадженням в залежності від температури спікання (а) та вигляд зламу зразка, спеченого при 1350 °C з гідротермального порошку (б), у скануючому електронному мікроскопі

Аналіз будови кераміки, спеченої в інтервалі температур 1250-1550 °C, показало різницю в рості зерен (Рис. 4). Помітно, що для кераміки Praxair розмір зерен з ростом температури спікання зростає найшвидше, збільшуючись з 0,25 до 4 мкм. Зерно кераміки DKKK зростає з 0,25 до 3 мкм, а кераміка UKR відзначається найповільнішим ростом розміру зерна. Розмір зерна кераміки UKR, спеченої при температурі 1550 °C протягом 1,5 години сягає лише 0,8-1,8 мкм, хоча слід зазначити, що вона є найпоруватішою серед досліджених.

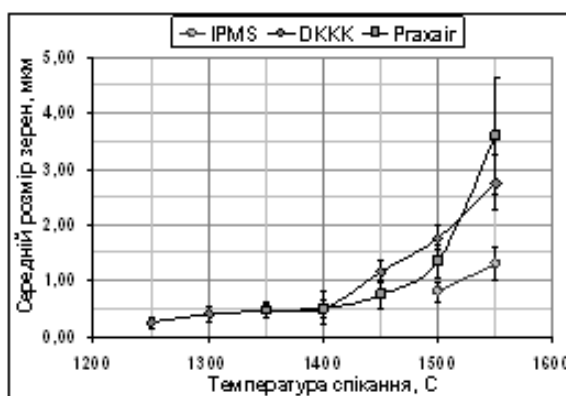


Рис. 4. Залежність розміру зерен в кераміках DKKK, Praxair та UKR від температури спікання

## Використання водню

Методами вторинної мас-спектроскопії йонів (ВЙМС) було вивчено розподіл домішок по об'єму частинок порошоків та по їхніх поверхнях. Встановлено, що майже всі домішки хоча й розміщуються на поверхні, та в об'ємі частинок, проте існує чітка тенденція до їхньої сегрегації на поверхні. Однак кількість Si є однаковою як на поверхні, так і в об'ємі.

Якщо ж порівняти вміст  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  на поверхні та в об'ємі частинок порошку UKR було помічено, що поверхня збіднена ним. Навпаки ж для порошку Pгахair спостерігається зворотна ситуація – Sc-піки на поверхні є вищими, ніж в об'ємі (відносно Zr-піків). Кремній же, головним чином, знаходиться у поверхневих шарах.

Кремній вважається за найшкідливішу домішку через її здатності до сегрегації на поверхні зерен, що зменшує електричну провідність. Домішки Al та Ti також негативно впливають на характеристики цирконієвої кераміки, але не так істотно, як Si. Порошок ДККК має найнижчий рівень домішок та може бути використаний як еталон чистого матеріалу. При порівнянні спектрів ВЙМС порошоків ДККК та Pгахair, було знайдено деякий зв'язок між поверхневим та об'ємним вмістом домішок: для порошку ДККК вміст Si набагато нижчий, ніж зразках порошку Pгахair, при чому, деяка кількість домішок Al та Si присутні на поверхні зразків. До того ж для зразків ДККК в поверхневому шарі маємо збільшення кількості Sc.

Було вивчено вплив попереднього тиску на механічні властивості кераміки Pгахair, попередньо сформованої методом холодного ізостатичного пресування (ХІП). Оптимальний тиск визначити не вдалось із-за великого розкиду значень на графіку залежності міцності від тиску ХІП в інтервалі 20-100 МПа (рис. 5). Кераміка, сформована методом ХІП та спечена при 1550 °С, продемонструвала відносно низькі значення міцності та щільності, 100 МПа та 5,5 г/м<sup>3</sup> відповідно. При цьому тріщиностійкість мала майже нульове значення, а механізмом руйнування було крихке міжзеренне руйнування, яке викрило міжзеренну поруватість та бімодальний розподіл розміру зерен.

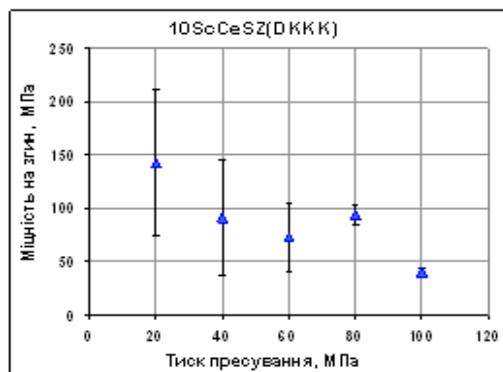


Рис. 5. Залежність міцності при трьохточковому згині від тиску пресування ХІП кераміки ДККК, спеченої при 1500 °С

## Використання водню

Зразки кераміки P<sub>96</sub>SiAl<sub>2</sub>, які були попередньо сформовані методом ОП, були спечені в інтервалі температур 1250-1550 °С. Було встановлено, що температура спікання впливає на мікромеханізм руйнування таким чином: міжзеренне руйнування при 1350 °С, відкольне руйнування при 1450 °С, міжзеренне руйнування при 1550 °С. Двовісна міцність сягає свого максимального значення 220 МПа при температурі спікання 1450 °С, за відкольного механізму руйнування. При вищих температурах спікання значення міцності складає 210 МПа (Рис. 2).

На рис. 5 приведено залежність міцності кераміки ДККК від тиску ХП. Помітно, що тиск пресування істотно негативно впливає на міцність кераміки ДККК. Значення міцності значно знижується з 150 МПа при тиску пресування в 20 МПа до 10-20 МПа при тиску пресування в 100 МПа. Ця тенденція не спостерігалась для керамік UKR та P<sub>96</sub>SiAl<sub>2</sub>, для яких значення міцності складала 150-170 МПа для застосованих тисків пресування.

Очевидно, що попередній тиск ХП впливає на розмір зерен та пор кераміки ДККК. Із зростанням тиску попереднього пресування з 20 до 80 МПа розмір зерен зростає з 3-7 мкм до 7-25 мкм, як видно з даних фрактографії (Рис. 6), тоді як щільність кераміки ДККК дещо знижується (з 5,59 до 5,48 г/см<sup>3</sup>).

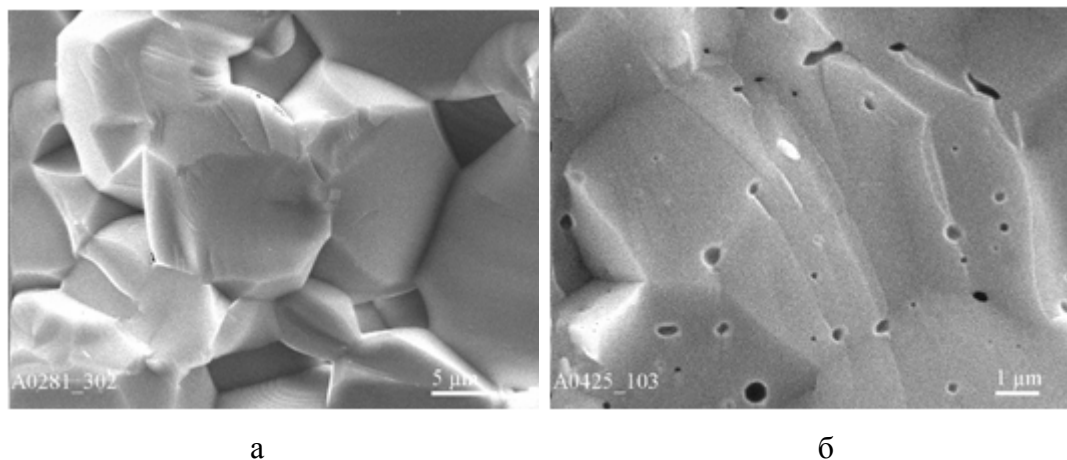


Рис. 6. Вигляд поверхонь руйнування зразків кераміки ДККК, скомпактованих при 80 МПа (ХП) (а) та одночасно пресованих при ~20 МПа (б), спечених при 1550 °С, у скануючому електронному мікроскопі

Змінюються також розмір та морфологія пор, які розташовані, головним чином, поміж зерен. При тиску пресування в 20 МПа пори, в основному, мають сферичну форму з діаметром 0,5-2 мкм; зі зростанням тиску їх розмір катастрофічно зростає (до декількох десятків мікрометрів) і вони набувають більш гострокутної форми (рис. 6а), що може пояснити різке зменшення міцності кераміки з порошку ДККК. Вона падає нижче 50 МПа при тиску пресування 100 МПа (рис. 5). Адгезія між зернами є



## Використання водню

високою, про що свідчить відкольний механізм руйнування, при цьому тріщиностійкість ХІІІ кераміки ДККК складає  $0,7-1,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

Одночасно пресована кераміка ДККК, сягає максимальної міцності приблизно в 375 МПа при температурі спікання 1350-1400 °С (рис. 2). Зростання температури спікання призводить до значного зниження рівня міцності до 150-180 МПа, проте вона все рівно є вищою в 4-5 разів, ніж для ХІІІ кераміки (рис. 5).

Дослідження поверхонь руйнування кераміки ДККК показало, що спікання розпочинається при досить низьких температурах, а саме, при 1250 °С. Кераміка ДККК досягає практично максимальної щільності вже при 1350 °С. Також помітно, що процес спікання частинок-зерен при цій температурі не завершується, на що вказує наявність мікротріщин та схожість до міжзеренного механізму руйнування, який є типовим для дрібнозернистої кераміки. Саме ця субзеренна структура може пояснити досить високу міцність кераміки ДККК, яка спечена в межах цієї температури. При температурі 1450 °С субзеренна структура практично не спостерігається, а міцність падає до рівня 150-180 МПа. Розмір зерен зростає до 50 мкм при температурі спікання 1550 °С. Механізм відкольного руйнування є доказом високої адгезії між зернами. Також помітно, що кераміка ДККК, спечена при 1550 °С містить залишкову поруватість (Рис. 6б).

Для кераміки УКР тиск ХІІІ в інтервалі 20-100 МПа фактично не впливає на міцність при згині, величина якої складає 200-220 МПа. Щільність кераміки з підвищенням тиску дещо зростає, проте структурні зміни, окрім, можливо, зменшення поруватості, чітко не спостерігаються. Механізмом руйнування кераміки УКР є внутрішньозеренний відкол, при цьому границі зерен, які є перешкодами на шляху тріщин, практично непомітні. В багатьох випадках, пори схожі на погнуті труби діаметром 0,1-3 мкм та довжиною декілька десятків мкм (Рис. 7).

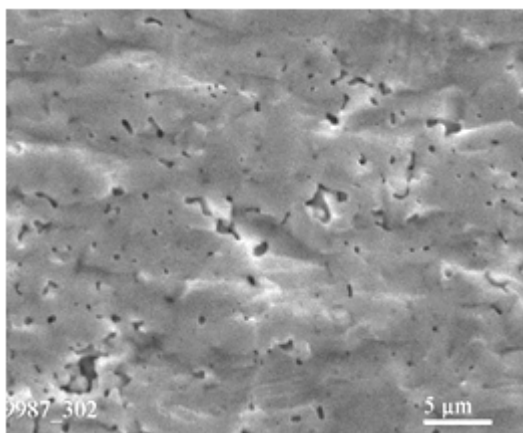


Рис. 7. Вигляд поверхонь руйнування зразка кераміки УКР, скомпактованого при 80 МПа (ХІІІ) і спеченого при 1550 °С, у скануючому електронному мікроскопі

## Використання водню

Також спостерігаються пори зі складною морфологією. Слід відмітити, що в кераміці UKR відсутні гострокутні пори такі, як у кераміці DKKK, що й може бути причиною вищої міцності. Тріщиностійкість ХІП кераміки UKR сягає  $1,2-1,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , що є найкращим результатом серед досліджених в даній роботі порошків.

Електрична провідність електролітів, виготовлених з українського порошку була досліджена в декількох лабораторіях світу, таких як в університеті Святого Андрія у Шотландії, університеті штату Коннектікут та Лабораторія Оук Рідж, США, тощо.

Було встановлено, що електролітна кераміка, виготовлена з порошку UKR в інтервалі температур  $250-800 \text{ }^\circ\text{C}$  має значення загальної (в об'ємі та по границях) провідності подібне, якщо не краще, до значення провідності кераміки, виготовленої з комерційного порошку виробництва DKKK. Різниця в поведінці спікання є суттєвою – DKKK порошок, як ми бачили, краще ущільнюється, але якщо покращити даний параметр для порошку UKR, то він буде перспективним щодо застосування у якості електроліту середньотемпературних ТОПК, оскільки для цього температурного режиму його провідність є вищою.

Було віднайдено режими виготовлення щільної кераміки, що в результаті показало, що електроліт, виготовлений з українського порошку, має майже на порядок вищу провідність, ніж DKKK, як при дослідженні впливу температури, так і парціального тиску кисню [5].

На рис. 8 представлені дані щодо залежності загальної електропровідності електроліту  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ , виготовленого із співосаджених порошків UKP та DKKK, від температури.

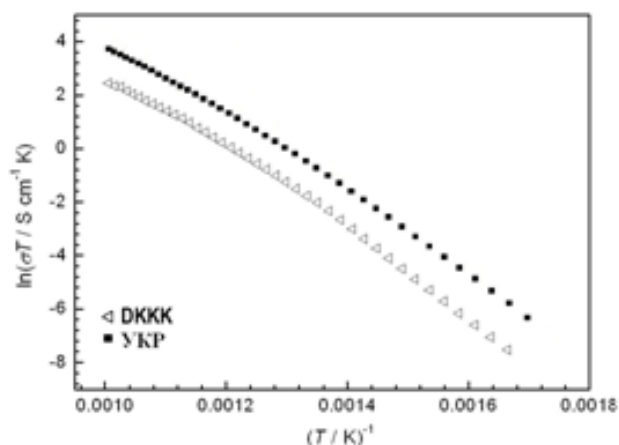


Рис. 8. Залежність загальної електропровідності (її логарифм,  $\lg\sigma$ , Сим  $\text{см}^{-1}$ ) керамічних електроліту на основі двоокису цирконію  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  виробництва UKR та DKKK, від температури. Дані отримані проф. Дж. Орвайном та д-ром Кр. Саванью в університеті Святого Андрія, Файф, Шотландія

## **Використання водню**

Видно, що в усьому дослідженому інтервалі температур електроліт, зроблений з UKR порошку, має значно вищу загальну (через тіло зерен та по їхніх межах) електричну провідність. Видно також, що обидві залежності мають однаковий вигляд – вони складаються з однаковим за нахилом експонент, низькотемпературної та високотемпературної. Це може свідчити, що провідність обох електролітів має подібну хімічну природу, а різниця у абсолютній величині її визначається, вірогідно, розміром зерна в кожному електроліті. В кераміці, зробленій з порошку 10Sc1CeSZ UKR він, як показують дані, наведені у попередніх розділах, є майже на порядок величини меншим, ніж в кераміці, зробленій з порошку DKKK, що істотно сприяє міжзеренній провідності саме в 10Sc1CeSZ UKP електроліті.

Було встановлено також, що загальна провідності істотно залежить від температури спікання, що добре прослідковується на зразках з кераміки P<sub>96</sub>Al<sub>4</sub>g. При температурі спікання 1450 °С, вони мають найвищу загальну провідність, що добре корелює зі значеннями їхньої міцності. При температурі спікання 1450 °С (рис. 2) кераміка P<sub>96</sub>Al<sub>4</sub>g має найвищу міцність (250-300 МПа), а її руйнування проходить за відкольним механізмом, що свідчить про достатню адгезію між зернами та є нетиповим для цієї кераміки. З підвищенням температури спікання з 1300 °С до 1550 °С розмір зерен зростає з 0,4-0,6 мкм до 3-5 мкм та спостерігається перехід від відкольного механізму руйнування до крихкого міжзеренного, що може бути викликано зростом сегрегації між зернами, що негативно вплинуло на механічну поведінку та загальну провідність.

При температурі 1450 °С чітко спостерігається гістерезис провідності на кривій нагрівання та охолодження. Було помічено також, що провідність має меншу величину при охолодженні зразків, що може бути наслідком деякого росту розміру зерен та перерозподілу домішок по границях.

Було відпрацьовано режими осадження щільних плівок електроліту на поруваті NiO-ZrO<sub>2</sub> аноди паливних комірок за допомогою електронних променів (EB-PVD). Це стало наступним кроком у покращанні властивостей комірок. Ідея полягає у максимальному скороченні шляхів руху йонів кисню по внутрішній структурі йонного провідника. Було порівняно провідність плівок на аноді, виготовлених за допомогою електронного променя та широко застосовуваним трафаретним друком (screen printing). Виявилось, що провідність EB-PVD плівки більше ніж у 5 разів вища, ніж у традиційної (рис. 9) [6].

## Використання водню

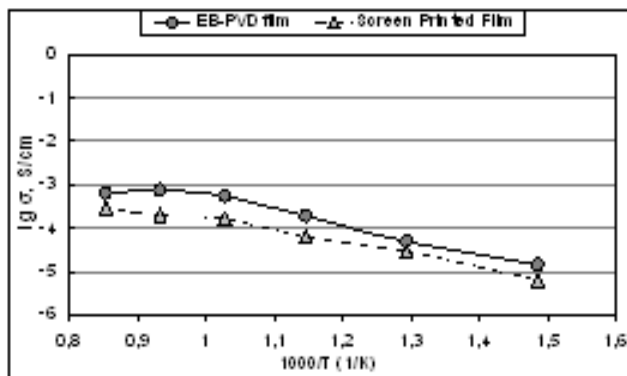


Рис. 9. Порівняння загальної провідності нанорозмірної плівки 10Sc1CeSZ електроліту, нанесеної методом EB-PVD та трафаретним друком (screen printing) на відновлений Ni-8YSZ анод

### Розроблення катоду та вивчення його властивостей

Катод або, як його ще називають “кисневий електрод”, є однією із складових частин паливної комірки, на боці якої відбувається відновлення атому кисню і, відповідно, утворення йону кисню ( $O^{2-}$ ). Утворення цього йону йде на межі розділу трьох фаз: газової-електроліту-катоду. Після утворення, йон  $O^{2-}$  дифундує в електроліт (яким є цирконієва кераміка) і мігрує по його точковим кисневим дефектам до аноду, де, як і у випадку катоду, на межі розділу трьох фаз (газ-анод-електроліт) він взаємодіє з йоном водню  $H^+$  з утворенням молекул води.

Для створення катодів паливних комірок з твердим окисним електролітом на основі двоокису цирконію або з іншими киснево-йонними електролітами широко використовують окисні сполуки на базі 3d-металів та рідкісноземельних металів.

Основними вимогами до них є такі: матеріал катоду має бути термодинамічно стійким при підвищених температурах (500-800 °C) у газовому середовищі з високим парціальним тиском кисню; він має сприяти дисоціації молекул кисню  $O_2$  до нейтральних атомів з подальшим їх відновлюванням до йонів  $O^{2-}$  та забезпечити їхнє перенесення до поверхні твердого електроліту і мати достатньо високу електропровідність для мінімізації омичних втрат енергії на самому катоді.

Для підвищення концентрації носіїв струму в окисних катодних матеріалах застосовують метод регульованої валентності, створюючи гетеровалентні тверді розчини заміщення, коли частину атомів у основній сполуці заміщують атомами з іншою валентністю, а відповідна частина атомів зі змінною валентністю для збереження електронної рівноваги змінює свою валентність у відповідний бік.

## **Використання водню**

Тому для виготовлення катодів та з'єднувачів у батареях паливних комірок використовують окисні сполуки на базі металів зі змінною валентністю, зокрема, манганіти [7], хроміти [8], кобальтити чи ферити [9] рідкісноземельних металів (РЗМ).

Всі згадувані вище катодні матеріали належать до складних окисних сполук, електронна (діркова) провідність яких пов'язана з появою у кристалічній ґратці різновалентних йонів перехідних металів з незначною енергією переміщення між ними електронних чи діркових носіїв струму. Найчастіше ці носії знаходяться у дуже вузькій зоні провідності, або взагалі на локалізованих рівнях у забороненій зоні. З цим пов'язана дуже низька рухомість носіїв струму у таких матеріалах.

На витоках створення твердоокисної (керамічної) паливної комірки, найбільш уживаним матеріалом для створення катодів був манганит лантану, допований стронцієм (LSM). Перевагами цього матеріалу були висока хімічна і фізична стабільність при високих температурах (800-1 000 °С) і низька ціна – у порівнянні з платиною. Проте, цей матеріал має практично лише електронну провідність з незначною йонною провідністю, що значно зменшує кількість активних центрів утворення йонів кисню. Слід відзначити, що висока робоча температура на перших етапах розробки твердоокисних паливних комірок також не сприяла їхній широкій популярності через високу вартість батарей паливних комірок.

Для паливної комірки з плівковим електролітом (~10 мкм) переважні електричні втрати при 600 °С відбуваються саме на катоді. Так, поляризаційні втрати на катоді можуть сягати 65 % від загального падіння напруги комірки при її роботі в області середніх температур [10]. Це обумовлено, передусім, високою енергією активації і концентраційною поляризацією, яка виникає при таких температурах.

Також слід відмітити, що на роботу катоду впливає не лише температура, але й розмір зерна, мікроструктура, які залежать від способів одержання самого матеріалу і його нанесення на електроліт паливної комірки.

Останнім часом, досить перспективним катодним матеріалом дослідники розглядають стронцієм доповані кобальтити та ферити лантану (LSC та LSF, відповідно), як і складніші окисні системи зі структурою перовскиту, в яких частина йонів рідкісноземельних металів в А-центрах заміщена на стронцій, наприклад, а в В-центрах - на залізо [10].

Одним із яскравих представників такої системи є  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF). Досить значний інтерес до цих систем обумовлений, перш за все, їхньою високою змішаною електронною та йонною провідністю та чудовими каталітичними властивостями в реакції відновлення кисню в області середніх температур. Доповані кобальтити зі структурою перовскиту також характеризуються високим значенням

## Використання водню

формування кисневих вакансій, що призводить до відхилення від стехіометрії по кисню при підвищених температурах. Зміна в концентрації вакансій супроводжується відповідною зміною середнього значення валентності йонів або кобальту або кисню. Висока концентрація кисневих вакансій у поєднанні з відносно високою їхньою рухливістю призводять до високої йонної провідності. Як показано в [10], електронна провідність допованого кобальтиту лантану є ще вищою і має металевий характер при високих температурах.

В даному розділі представлені результати по одержанню катодних матеріалів на основі кобальтиту лантану ( $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x = 0,8; 0,6$  та  $y = 0,8; 0,2$ ) зі структурою перовскиту, а також вивченню мікроструктури і залежності його провідності від температури.

### Експериментальна частина

В ході виконання проекту були синтезовані катодні матеріали  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ , в яких  $x$  мало значення 0,8 та 0,6, а  $y = 0,8$  та 0,2, відповідно. Кінцеві катодні порошки одержували за допомогою твердофазного синтезу суміші відповідних окисів. Катодні систем, їхні скорочення і наважки окисів, взятих для синтезу відповідних систем приведено в Табл.1.

З метою пошуку оптимального катоду твердоокисної паливної комірки варіювали не лише стехіометричний склад системи, а й було досліджено вплив природи окису заліза на спікання і електричні властивості катодного матеріалу. З цією метою були взяті наважки як окису заліза  $\text{Fe}^{3+}$ , так і  $\text{Fe}^{4+}$ , так званий магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Таблиця 1. Катодні системи, їхні скорочені назви та наважки окисів, які було взято для синтезу відповідних систем

Система	Скорочена назва	Наважка, г				
		$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{SrO}$	$\text{Co}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF-8282	13,75	1,03	7,1	3,57	2,58
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF-6482	10,75	2,37	7,5	1,77	2,6
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF-6428	11,45	1,92	1,76	7,5	10,9

Катодні матеріали були синтезовані з порошоків окисів (ч.д.а.), придбаних у ТОВ «Міранда-С». Для одержання наважок були використані електронні аналітичні ваги точністю 0,0001 г. Наважки окисів зсипали до пластикової ємності, яка містила керамічні розмельні тіла (кульки) у співвідношенні 1:5 до ваги порошку. Після додавання етанолу в кількості 50 мл, ємність щільно закривали і порошки ставили на

## ***Використання водню***

помел на рольганзі протягом 24 годин. Інтенсивність обертання становила 180 об/хв. Після розмелу одержану суспензію відокремлювали від розмельних кульок промиванням їх великою кількістю етанолу (близько 100 мл) і залишали висихати на відкритому повітрі. Після висихання одержану масу подрібнювали і спікали у печі з доступом повітря при температурах 800, 900 та 1 000 °С. Фазовий склад одержаних у такий спосіб зразків досліджували методом х-променевого аналізу.

Одним із не багатьох недоліків системи LSCF є розбіжність у значеннях його коефіцієнту термічного розширення (КТР) зі значенням КТР електроліту ScCeSZr або/і захисного шару допованого гадолінієм окису церію (GDC). Для подолання цього недоліку, було виготовлено композитні катодаи із суміші порошків захисного шару GDC та катодного матеріалу, взятих у пропорції 50:50 ваг. %.

### ***Обговорення результатів***

Аналіз х-променевих дифрактограм показує, що вже при 800 °С в результаті твердофазної реакції між частинками окисів, які складають систему, відбувається формування перовскитної структури кобальтиту лантану. Проте, необхідно відзначити, що крім ліній, характерних перовскиту, на дифрактограмі також присутні лінії, які відповідають окремим окисам. Це свідчить про те, що дифузійні процеси на межі контакту зерен порошку ще не носять загального характеру, що, у свою чергу, призводить до того, що в зразку ще присутні області окремих непрореагованих окисів.

З одержаних дифрактограм також видно, що природа порошку окису заліза впливає на формування перовскитної структури. Так, при використанні магнетиту, формування перовскитної структури відбувається інтенсивніше, ніж це має місце у випадку Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таку поведінку окисів заліза можна пояснити різницею їхніх температур плавлення. У магнетиту температура плавлення на 40 градусів нижча, ніж у трьохвалентного окису заліза. Цим, вірогідно, і можна пояснити вищу активність в реакції твердофазного синтезу саме магнетиту.

Спектри х-променевого фазового аналізу зразків катодного матеріалу LSCF-8282, спечених при 1 000 °С, демонструють, що при цій температурі дифузійні процеси реакції твердофазного синтезу проходять майже повністю, що веде до утворення кобальтиту лантану зі структурою перовскиту в усьому об'ємі зразка з суміші окисів.

Таким чином, отримані результати вказують, що необхідною і оптимальною, у той же час, температурою для утворення кобальтиту лантану зі структурою перовскиту з суміші окисів є 1 000 °С. Проте, на нашу думку, при одержанні масивного зразку з катодного матеріалу необхідно, щоб цей зразок ще й мав достатню міцність, для чого ми збільшили температуру спікання катодних зразків до 1 050 °С. Слід відзначити, що

## Використання водню

автори [11] у своїх дослідженнях показали, що оптимальною температурою спікання для катодного матеріалу LSCF, незалежно від стехіометричного складу, є 1080 °С.

Дані x-променевого фазового аналізу також свідчать, що і при зміні стехіометричного складу катодної системи LSCF з 8282 до 6482 та 6428 температура спікання в 1050 °С є оптимальною не лише для формування необхідної перовскитної структури, але й наданню зразку прийнятної міцності.

Дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) мікроструктури спечених при 1050 °С катодних зразків показало, що каркас зразка, одержаного з матеріалу LSCF 8282, формують частинки сферичної форми і розміру близько 50-100 нм (рис. 10а).

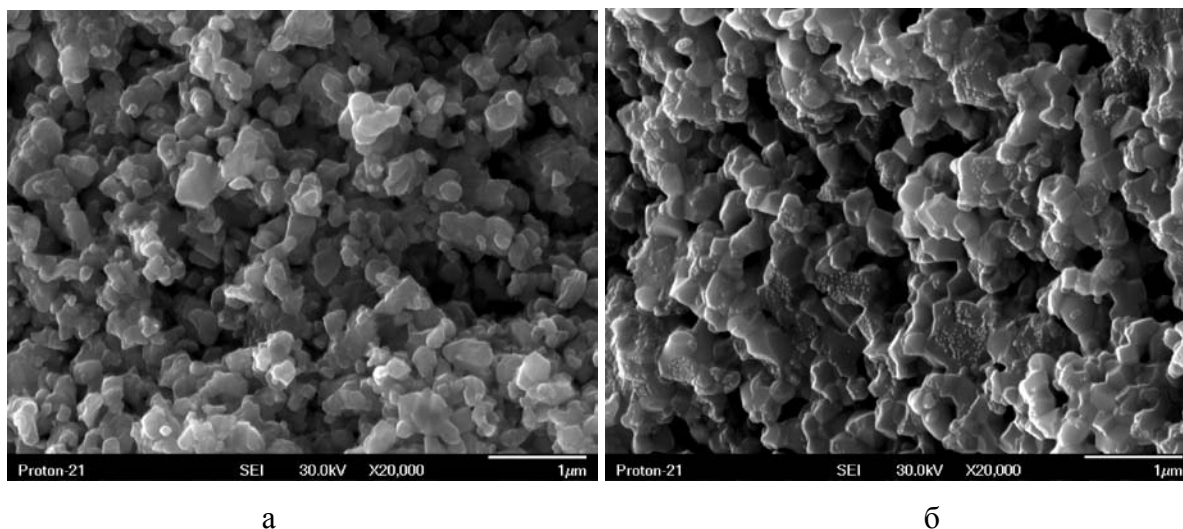


Рис. 10. Мікроснімки SEM поверхні зламу спечених катодних зразків LSCF (а) та LSCF-GDC (б).

Варто відмітити, що метод, який було використано в даній роботі для одержання катодних порошків, дає можливість, згідно даних SEM (рис. 10), синтезувати порошки з дуже вузьким розкидом розмірів частинок. Середній розмір частинок порошку, незалежно від стехіометричного складу, змінюється в межах 40-70 нм. Розгляд поверхні зламу показує, що зразок руйнується по міжзеренному механізму. В той же час, слід відзначити, що, хоч порошок і складається з субмікронних частинок, в зразках LSCF 8282, незалежно від природи окису заліза, не відбувається формування порівняно великих агломератів.

Додавання порошку GDC до катодного матеріалу складу 6482 суттєво впливає на мікроструктуру зразка, спеченого при 1050 °С. Як можна бачити з даних SEM (рис. 10б), при спіканні композитного катоду такого складу вихідні частинки сферичної форми утворюють добре з'єднані між собою зерна, формуючи міцний каркас зразка. Про міцність спікання частинок свідчить і домінування відкольного механізму



## Використання водню

руйнування зразка. Як бачимо, додавання допованого гадолінієм окису церію підсилює і так високу, у порівнянні з іншими зразками, здатність до спікання частинок.

На рис. 11 представлено залежності провідності від температури катодних матеріалів різного складу. З наведених даних видно, що для зразків, в яких 40 % ат. лантану в А-центрах заміщено на стронцій, крива логарифму провідності має пряму лінію без очевидних переломів. З іншого боку, зразки, в яких замінили лише 20% ат. лантану на стронцій, демонструють значну зміну провідності в діапазоні температур 570 - 800 °С.

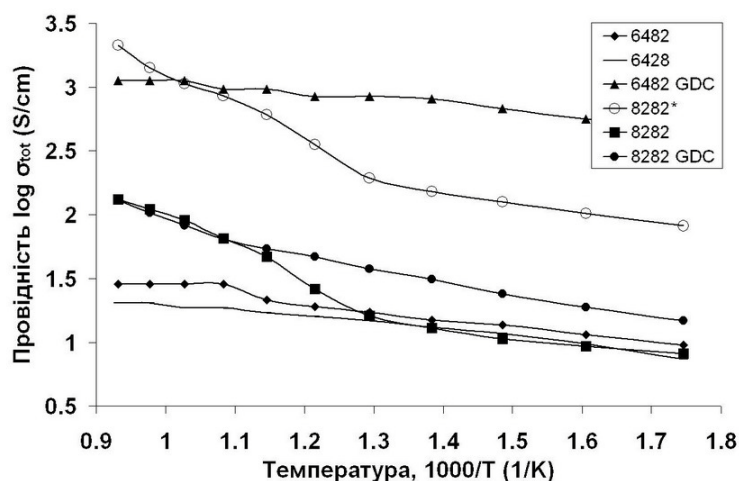


Рис. 11. Залежність електричної провідності катодних зразків системи LSCF від температури

Найімовірніше, що подібний характер поведінки провідності від температури пов'язаний зі зміною енергії активації йонної провідності від рівня гетеровалентного заміщення. У вищезгаданому інтервалі температур відбувається значне зростання частки йонної провідності у загальній провідності зразку. У випадку ж композитних зразків, завдяки наявності в їхньому складі допованого окису церію, який має високу йонну провідність в області низьких і середніх температур, зростання провідності від температури носить більш пологий характер, оскільки внесок йонної провідності стає суттєвим вже при 400 - 500 °С.

Порівняльний аналіз показує, що найвищу провідність в діапазоні температур, який відповідає реальній робочій температурі середньотемпературної твердоокисної паливної комірки (600 - 800 °С), демонструють композитні зразки складу 6482-GDC та 8282-GDC. Відносно високу провідність також мають зразки катодного матеріалу 8282, для синтезу яких був використаний  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Таким чином, в результаті виконання теми було відпрацьовано оптимальний режим одержання катодного матеріалу на основі кобальтиту лантану зі структурою

## Використання водню

перовскиту, який характеризується однорідністю вихідних частинок з вузьким розподілом по діаметру, який варіюється в межах 70 - 100 нм. Встановлено, що додавання допованого гадолінієм окису церію не лише покращує електричну провідність катодних зразків в області середніх температур, але й впливає на механічну поведінку зразків. Показано, що найвищу електричну провідність в області 600 - 750 °С демонструють зразки LSCF 6482-GDC.

### Виготовлення керамічних паливних комірок та їхнє випробування

З використанням набутих знань щодо будови, механічної та електрофізичної поведінки матеріалів була виготовлена серія зразків плоских паливних комірок у формі таблеток діаметром ~26 мм і загальною товщиною 1-2 мм, в яких електроліт було напилено методом EB-PVD на анод-підкладку, і з нанесеним методом трафаретного друку катодом з кобальтиту лантану (LSCF).

Характеристики окремої паливної комірки представлені на рис. 12. Вольтамперні залежності були одержані при 600 °С при подачі паливної суміші Ar-5-об. % H<sub>2</sub> зі швидкістю 1,0 л/хв. та повітря – 1,5 л/хв. Аналіз одержаних даних показує, що найбільша потужність роботи однієї паливної комірки становить 4,5 мВт/см<sup>2</sup>.



Рис. 12. Вольтамперні характеристики роботи однієї паливної комірки при 600 °С

Було розроблено переносну паливно-комірчану батарею. Ця батарея має працювати на побутовому природному газі. Вона складається з 5 керамічних паливних комірок діаметром 40 мм.

Випробування батареї в тестовому режимі проводили на суміші пропану-бутану. Розігрів робочої частини батареї до температури близько 600 °С проводили полум'ям пропану-бутану. При досягненні необхідної температури, полум'я збивалося і на паливні комірки починав надходити паливний газ – пропан-бутан. Швидкість подачі

## Використання водню

паливного газу становила 0,5 л/хв. Окисник (навколишнє повітря) подавався конвекційним шляхом через відповідні трубопроводи. Характеристики роботи батареї фіксували за допомогою тестера паливних комірок MEDUSA (Scribner, USA).

Контроль температури в різних частинах батареї проводили за допомогою термопар. Найвища температура у верхній частині корпусу батареї доходила до 650 °С, тоді як в нижній частині вона складала лише 300 °С. Для вирівнювання температури в області розташування паливних комірок, батарею прогрівали протягом 1 години. Після чого температура нижньої частини піднімалась до 560 °С, а середня температура становила базові 600 °С. Загальний час випробування батареї паливних комірок становив 30 годин (5 робочих днів) і було виконано 5 циклів виходу до робочої температури. Дані вольт-амперних характеристик батареї паливних комірок представлено на рис. 13.



Рис. 13. Вольт-амперна характеристика роботи батареї паливних комірок при 600 °С

Як можна бачити, максимальна потужність роботи батареї паливних комірок на паливній суміші пропану-бутану при 600 °С становить близько 70 мВт/см<sup>2</sup>. З одержаних даних видно, що загальна потужність батареї за цих умов дорівнює 4 Вт.

\*\*\*

Виконане дослідження без сумніву свідчить, що природа порошків двоокису цирконію визначає властивості електроліту, його електричну провідність та механічну поведінку. Найкращим серед вивчених можна вважати 10Sc1CeSZ порошок, розроблений в Україні і виготовлений на Вільногірському державному гірничо-металургійному комбінаті, як через високу йонну провідність та механічну поведінку

## **Використання водню**

його електроліту, так і несхильність його до швидкої рекристалізації, наслідком якої є деградація властивостей. Будова паливних комірок потребує структурної оптимізації. Паливні комірки потребують власних, спеціально для них розроблених, порошків, які б забезпечували їм стабільність властивостей при тривалому використанні.

Електролітна одновісно пресована кераміка UKR менш схильна до високотемпературної рекристалізації, ніж кераміка DKKK та Praxair, для яких розмір зерна зростає з 0,5 до 10 мкм при зростанні температури спікання з 1300 до 1550 °C за витримки 1,5 години.

Порошки UKR та Praxair є практично нечутливими до величини тиску ХПІ на відміну від порошку DKKK, для кого підвищення тиску пресування з 20 до 80 МПа веде до зростання розміру зерна з 3-7 мкм до 20-30 мкм та катастрофічного падіння міцності нижче 50 МПа.

Кераміка UKR, попередньо скомпактована ХПІ та спечена при 1550 °C протягом 1,5 години, продемонструвала щільність 5,55 г/см<sup>2</sup>, міцність при трьохточковому згині 100-120 МПа та тріщиностійкість 1,2-1,7 МПа·м<sup>1/2</sup>, на противагу 100 МПа міцності та нульовій тріщиностійкості в кераміці Praxair за їх однакової щільності. Кераміка DKKK показала щільність в 5,60 г/см<sup>2</sup>, міцність – 50-100 МПа, а тріщиностійкість – 0,7-1,2 МПа·м<sup>1/2</sup>. При цьому, кераміка UKR руйнується відколом на відміну від кераміки Praxair та DKKK, які руйнуються крихко міжзеренно або ж за змішаним типом руйнування. Крім того, механізм руйнування кераміки UKR не залежить від тиску ХПІ. Кераміка 10Sc1CeSZ спресована одновісно має такі значення міцності: UKR – 250 МПа при температурі спікання 1500 °C, DKKK – 375 МПа при 1350 °C, Praxair – 220 МПа при 1450 °C.

Загальна провідність 10Sc1CeSZ електролітів, виготовлених з порошків, розроблених авторами, є найвищою у порівнянні з виготовленими з комерційних порошків, DKKK, Японія, та Praxair, США, при дослідженні впливу на неї як температури, так і парціального тиску кисню. Вони є перспективним щодо застосування у якості електроліту середньотемпературних ТОПК,

Порошок є найпридатнішим для формування міцних анодів. Використовуючи його можна створити рівномірну порувату структуру (~30 % поруватості) з міцністю в 100-150 МПа (40-об. % NiO та 60-об. % 10Sc1CeSZ).

Використання електронно-променевого напилення дозволяє наносити щільні плівки цирконієво-керамічного електроліту на поруваті NiO-ZrO<sub>2</sub> аноди.

Провідність електронно-променевих плівок більше ніж у 5 разів вища, ніж у традиційних, які виготовляються за допомогою трафаретного друку.

## **Використання водню**

Було відпрацьовано оптимальний режим одержання катодного матеріалу на основі кобальтиту лантану зі структурою перовскиту, який характеризується однорідністю частинок з вузьким розподілом по діаметру, який варіюється в межах 70 - 100 нм. Встановлено, що додавання допованого гадолінієм окису церію не лише покращує електричну провідність катодних зразків в області середніх температур, але й впливає на механічну поведінку зразків. Показано, що найвищу електричну провідність в області 600 - 750 °С демонструють зразки LSCF 6482-GDC.

### **Перелік посилань**

1. Давтян О.К. Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. Издательство АН СССР, М.-Л. 1947; 145 с.
2. Lee D.-S., Kim W.S., Choi S.H. et al. Characterization of ZrO<sub>2</sub> co-doped with Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs. *Solid State Ionics* 2005; 176; 33–39.
3. Haering C., Roosen A., Schichl H. et al. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system. Part II: Scandia-stabilized zirconia. *Solid State Ionics* 2005; 176; 261–268.
4. Kosacki I. and Anderson H., in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* Elsevier Science Ltd.-New York 2001; 4; 3609-3617.
5. Vasylyev O., Brychevskiy M., Brodnykovskiy I., Dubykovskiy L., et al. Powders, and Their Bulk and Film Electrolytes: Mechanical, Electric, and Catalytic Properties. *Proc. 2<sup>nd</sup> European Fuel Cell Technology and Applications Conf. EFC2007, Rome, Italy. Ed. A. Moreno et al. 2007; 1-2.*
6. Vasylyev O., Smirnova A., Brychevskiy M. et al. Zirconia EB-PVD electrolyte films: structure, mechanical properties and conductivity. To be published in *Proc. of Vienna conf. ECS, 2009.*
7. Van Roosmalen J., Some thermodynamic properties of (La,Sc)MnO<sub>3±δ</sub> as a cathode material for solid oxide fuel cells. Netherlands, (1993).
8. Sakai N., Yamaji K., Horita N. et al. Oxygen transport of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CrO<sub>3-d</sub> as an interconnect material of a solid oxide fuel cell *J.Electrochem.Soc* 2000; 147, 9; 3178-3182.
9. Hvang K., Lee H.Y., Goodenough J.B. Sr- and Ni-doped LaCoO<sub>3</sub> and LaFeOs perovskites. New cathode materials for solid-oxide fuel cells *J.Electrochem.Soc.* 1998; 145, 9; 3220-3227.
10. A.G. Belous, O.I. Vyunov, E.V. Pashkova, O.Z. Yanchevskiy, A.I. Tovstolytkin, and A.M. Pogorelyi Effects of Chemical Composition and Sintering Temperature on the

## ***Використання водню***

Structure and of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  Solid Solutions Inorganic materials. 2003; 39, 2; 161-170.

11. O.Z. Yanchevskiy, O.I. Vyunov, A.G. Belous, A.I. Tovstolytkin, and V.P. Kravchik  
Synthesis and Characterization of  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  Manganites Physics of the Solid State 2006;.48, 4; 709-716.

### **3.5. МІЦНІСТЬ І ДОВГОВІЧНІСТЬ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕМЕНТІВ ПАЛИВНИХ КОМІРОК**

Твердооксидна паливна комірка (ТОПК) є перспективним екологічно чистим джерелом енергії, робота якої полягає у прямому перетворенні хімічної енергії в електричну, що забезпечує її високу ефективність (коефіцієнт корисної дії понад 40%) [1]. Елементарна ТОПК складається з трьох функціональних шарів: аноду, електроліту і катоду, розташованих між двома інтерконектами, які розділяють окиснювальне (повітря) середовище катоду і відновлювальне (водневовмісні суміші) – аноду сусідніх ТОПК, а також відіграють роль струмовідводів. За конструктивними особливостями ТОПК поділяють на трубчасті і пласкі [1, 2]. Останні заслуговують на особливу увагу завдяки вищій густині потужності і нижчій собівартості виготовлення [2].

В перших конструкціях ТОПК електроліт товщиною біля 200 мкм виконував функцію носія. Проте, через великий опір товстого електроліту, такі комірки працювали при температурах 800...1000°C. Це накладало суттєві обмеження при виборі функціональних матеріалів і призводило до підвищення вартості ТОПК. Модернізація твердооксидних паливних комірок в першу чергу направлена на зниження робочої температури до 500...600°C, і в значній мірі пов'язана з розробкою нових матеріалів, здатних забезпечувати роботу комірки. Найбільш перспективними є ТОПК, в яких тонкі шари електроліту і катоду (~ 10 мкм кожен) нанесені на товстий шар (понад 500 мкм) аноду-підкладки. Сучасна ТОПК є складним матеріалознавчим об'єктом шаруватої (градієнтної) будови, у якому електроди та електроліт потребують корозійностійкого механічностабільного поруватого електропровідного носія. Матеріал електродів повинен бути каталітично активним, щоб розкласти молекули палива (анод) та іонізувати кисень (катод). Коефіцієнти лінійного розширення матеріалів електродів і електроліту повинні бути близькими. Матеріал основи (підкладки) повинен мати задовільну міцність в робочому діапазоні температур і в окиснювально-відновлювальних середовищах. Зокрема, невідповідність коефіцієнтів лінійного

## Використання водню

розширення під час окиснювально-відновлювальної реакції зумовлює появу градієнта напружень у робочій зоні паливної комірки, що призводить до тріщиноутворення і її руйнування. Середнє граничне значення міцності паливної комірки на анодній підкладці становить 200...300 МПа при 20°C і 150...250 МПа при 800°C [3]. Вважають [4], що мінімальне значення міцності анодної підкладки становить 100 МПа при 20°C.

Для стаціонарних ТОПК тривалість експлуатації повинна бути не менше 40000 год. Проте через ряд чинників, які впливають на роботоздатність ТОПК, така тривалість експлуатації ще не досягнута. Зниження ефективності роботи або вихід з ладу ТОПК можуть бути зумовлені негативним впливом компонентів пального (осадження вуглецю на функціональному шарі анода при використанні вуглеводневих типів палива, чутливість матеріалів до впливу сірки), утворення мікротріщин у функціональних шарах (підкладка-анод-електроліт-катод) чи ущільнювачі та інше [5]. Найнебезпечнішим для ТОПК є утворення тріщин у функціональних шарах паливної комірки. Таке пошкодження не піддається виправленню, тоді як негативний вплив компонентів пального можна суттєво зменшити шляхом реформінгу пального [6], оптимізації технології отримання та мікроструктури функціонального шару аноду [7, 8]. Утворення тріщин (рис. 1) у функціональних шарах пов'язане з внутрішніми напруженнями, які виникають при запуску, роботі та зупинці ТОПК внаслідок градієнта температур [9, 10]; через різницю коефіцієнтів лінійного розширення матеріалів функціональних шарів [4, 11]; внаслідок об'ємного розширення аноду під час окиснювальної реакції [12]; у процесі виготовлення ТОПК [3, 13–15].

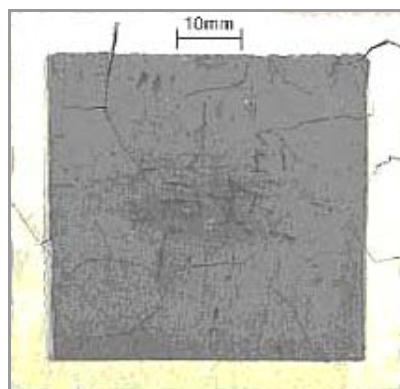


Рис. 1. Елементарна ТОПК після тривалої експлуатації

Найпоширенішим матеріалом аноду-підкладки є металокераміка YSZ–Ni, яка володіє задовільною електричною та іонною провідністю і високою каталітичною активністю [16]. Дослідження цього матеріалу виявило ряд особливостей взаємозв'язку між його структурно-фазовим складом і фізико-механічними властивостями. Показано [17], що вони суттєво залежать від поруватості і вмісту нікелю. Зі зростанням



## Використання водню

поруватості в інтервалі 3–77 об.% і зниженням відносного вмісту нікелю від 33 до 11 об.%, питомий електроопір зразків зростає від  $1 \cdot 10^{-6}$  Ом·м до  $1 \cdot 10^{-4}$  Ом·м. Для порівняння, питомий електроопір чистого нікелю складає  $7 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. Встановлено [18], що у вихідному стані (YSZ–75 мол.% NiO) міцність за біаксимального згину зразків цього матеріалу знижується від 144 МПа до 83 МПа при зміні поруватості від 6% до 22%. Після відновлення (YSZ–Ni) в суміші водню з аргоном ( $4\%H_2 + 96\%Ar$ ) за температури  $1000^\circ C$  упродовж 30 хв вона зменшується від 126 МПа до 49 МПа при зміні поруватості від 26% до 40%. З іншого боку, за однакової поруватості міцність анодного матеріалу YSZ–Ni вища, ніж YSZ–NiO. Тому вважають, що спостережене зниження біаксимальної міцності після відновлення значною мірою зумовлене підвищенням поруватості зразків. Дослідження в'язкості руйнування  $K_{Ic}$  цих матеріалів при кімнатній температурі показали [18], що значення  $K_{Ic}$  невідновленого YSZ–NiO та відновленого YSZ–Ni матеріалів знижується з підвищенням поруватості: від 2,3 до  $1,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , коли поруватість невідновленого матеріалу зростає від 8% до 29%; від 3,6 до  $1,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , коли поруватість відновленого матеріалу зростає від 27% до 48%. Тобто процес відновлення супроводжується підвищенням в'язкості руйнування після переходу NiO в Ni. Проте цей факт потребує перевірки, оскільки зменшення питомого об'єму Ni порівняно з NiO, крім зростання поруватості, повинно зумовлювати структурні зміни в об'ємі аноду і можливе падіння його опору руйнуванню. Це повинно проявлятися тим сильніше, чим більший вміст NiO у вихідному матеріалі, що вимагає пошуку оптимального вмісту цього компонента матеріалу.

Руйнування анодів має переважно череззеренний (зразки перед відновленням) та міжзеренний (після відновлення) характер. Через високий рівень поруватості складно ідентифікувати зародки руйнування. В основному, ними є межі кластерів частинок NiO або зерен Ni та агломератів YSZ.

Анод може повторно окиснюватися внаслідок послаблення герметизації, переривання подачі палива чи зупинки системи. Після циклічного відновлення й окиснення нікелю (redox) відбуваються значні об'ємні зміни, які можуть суттєво впливати на цілісність шарів паливної комірки і, таким чином, спричинити суттєве зниження її продуктивності. Встановлено [19], що redox-циклування суттєво змінює мікроструктуру анодної підкладки. Показано [20], що в матеріалі YSZ–50 мас.% NiO перетворення Ni в NiO під час такого циклування залежить від температури повторного окиснення: воно спричинює неперервні зміни в мікроструктурі NiO за  $800^\circ C$ , тоді як за  $600^\circ C$  воно має незначний вплив на відновлення NiO. Внаслідок повторного окиснення формуються губчасті агрегати кристалів NiO. Перехід Ni у NiO досягає 100% упродовж кількох хвилин під час окиснення за  $800^\circ C$ , але за температур 400 й  $600^\circ C$  він досягає

## **Використання водню**

тільки 10 та 45% відповідно. Висловлюється припущення, що зниження відсотка переходу Ni у NiO за нижчої температури зумовлене утворенням плівок NiO на поверхні часток Ni, що значно знижує швидкість окиснення. Redox-циклування за 800°C призводить до безперервного зменшення розмірів первинних кристалів NiO і суттєвого подрібнення часточок Ni [21]. За температури 800°C під час redox-циклування спостерігали стабільне видовження плоских зразків як у окисненому, так і у відновленому стані, тоді як зразки не видовжуються за тих самих умов за температури 600°C [20].

Властивості кераміки YSZ–NiO залежать від технологічних режимів її відновлення. В роботі [22] досліджено вплив послідовності запуску відновлювального середовища (5%Н<sub>2</sub> + 95%N<sub>2</sub>) та структурних параметрів матеріалу YSZ–60 мас.% NiO на результуючі механічні характеристики відновленого матеріалу. Коли розмір частинок NiO і YSZ складав відповідно 5...11 мкм і 1...4 мкм, матеріал мав нижчу швидкість відновлення, поруватішу мікроструктуру і біаксиальну міцність 88 МПа порівняно з матеріалом, в якому розмір структурних елементів був ~2 мкм і міцність складала 145 МПа. Коли зразок нагрівали у водневовмісному середовищі до робочої температури 600°C й витримували при ній упродовж 2 год, це сприяло повнішому і швидшому його відновленню, ніж у випадку, коли нагрівання до 600°C здійснювали в інертному середовищі. Однак відновлений у першому випадку композит мав на 30% нижчу міцність. Показано, що міцність матеріалу помітніше знижується після нагрівання у водні і слабше – у водневовмісній суміші [23].

Проте матеріал YSZ–Ni має ряд недоліків. Зокрема, це чутливість до негативного впливу сірки, схильність до закупорювання пор осадженим вуглецем при використанні гідровуглецевих видів палива; потребує також підвищення його електропровідність [8, 24, 26]. Тому для анодної підкладки запропоновано [26] використовувати матеріал ScCeSZ–Ni, який має вищі електричні властивості порівняно з YSZ–Ni. Проте його структурно-фазові особливості та механічна поведінка у високотемпературному водневому середовищі на даний час є недостатньо вивченими.

Значна кількість нікелю в масивному аноді-підкладці на базі металокерамік YSZ–Ni і ScCeSZ–Ni підвищує вартість ТОПК. Одним зі шляхів усунення вказаних недоліків і зниження вартості аноду-підкладки є використання (замість YSZ–Ni) дешевших порошкових матеріалів на основі каталітично-активних металів: Mn, Fe, Co, Cu та ін. [27, 28]. За останні роки значна увага приділяється комбінованим анодам, в яких на порувату металеву підкладку наносять тонкий функціональний шар аноду [29–32]. Основними вимогами, які ставляться до матеріалу підкладки, є висока електрична

## **Використання водню**

провідність, співмірний з іншими функціональними шарами коефіцієнт лінійного розширення, задовільна міцність, стійкість до сірковмісних розчинів і низька вартість.

Залізо мало поступається за каталітичною активністю нікелю [27], завдяки чому часто використовується для заміни Ni в анодах ТОПК [33]. У поєднанні з хромом йому властиві висока стійкість до впливу корозійно-активних речовин і електрична провідність. Сплав Fe–Cr, виготовлений методом порошкової металургії, розглядається як перспективний матеріал газопроникного шару аноду ТОПК [34]. Ще одним матеріалом, який може бути використаний для виготовлення підкладки, є титан. Суміш порошків TiO<sub>2</sub> і Pt застосовують для електродів в паливних комірках із прямим розпадом метанолу [35]. Як і Fe, Ti має високу електричну провідність і є дешевшим за Ni. Таким чином, поруваті матеріали на основі Ti і Fe можуть бути перспективними для виготовлення підкладок аноду ТОПК.

Твердооксидну паливну комірку часто доповнюють газотурбінним генератором, який перетворює енергію розігрітих відпрацьованих газів у електричну [36–38]. Коефіцієнт корисної дії такої системи перевищує 70%, що робить її значно ефективнішою порівняно з традиційними ТОПК. Матеріали, з яких виготовляють деталі газотурбінного генератора, що безпосередньо контактують з робочим середовищем, повинні володіти високими механічними характеристиками і бути стійкими до дії цього середовища, тобто мати високі жаро- і корозійну стійкість, жароміцність, опір руйнуванню під циклічним навантаженням, низьку схильність до водневого окрихчення [38, 39]. У значній мірі цим вимогам відповідають матеріали системи Ti–Si–Al–Zr, розроблені в ПІМ НАН України [40–42].

Мета даної роботи – дослідити фізико-механічні властивості (електропровідність, міцність, витривалість, тріщиностійкість) ряду кандидатних матеріалів для анодів і турбінок ТОПК залежно від їх природи і структурно-фазового складу з врахуванням впливу технологічного середовища (висока температура і водневомісні гази) та виявити оптимальні функціональні і конструкційні матеріали для створення ефективних вітчизняних ТОПК.

### **Матеріали і методики досліджень**

Досліджували кераміки системи ScCeSZ (оксид цирконію ZrO<sub>2</sub>, стабілізований додаванням 10 мол.% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 1 мол.% CeO<sub>2</sub>) та системи YSZ (оксид цирконію, стабілізований додаванням 8 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), модифіковані 40...75 мас.% NiO як анодні матеріали для ТОПК. В якості альтернативних анодних матеріалів вивчали поруваті металічні сплави на основі титану (BT1-0, Ti–5 мас.% Si–4 мас.% Al–5 мас.% Zr) і

## Використання водню

заліза (Fe–30 мас.% Cr; Fe–18 мас.% Cr–14 мас.% Ni). Усі ці матеріали були вироблені методом порошкової металургії за технологією, розробленою в ІІМ НАН України.

Для порівняння були досліджені зразки анодного матеріалу YSZ–NiO (YSZ–Ni) виробництва дослідних центрів FZJ (Німеччина) і ECN (Голандія).

Досліджено також термомодеформовані литі титанові сплави Ti–1,2...4,0 мас.% Si–3...10 мас.% Al–2,2...5,3 мас.% Zr–0...1,1 мас.% В, розроблені в ІІМ НАН України, як конструкційні матеріали для турбін гібридних ТОПК.

Для визначення міцності, витривалості і циклічної тріщиностійкості керамічних і металокерамічних матеріалів у високотемпературному (до 900°C) газовому (вакуум, аргон, гелій, водень) середовищі створено спеціальний випробувальний стенд (рис. 2).

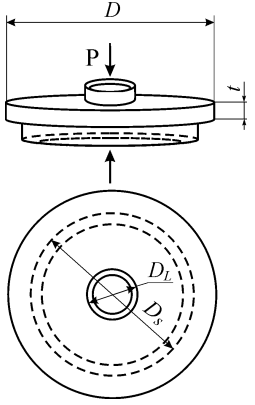
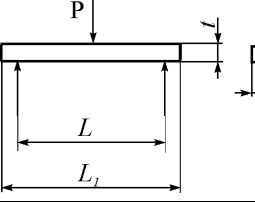
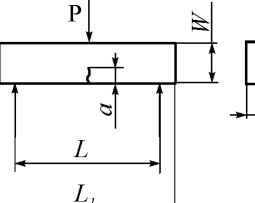


Рис. 2. Випробувальний стенд

Він дозволяє прикладати статичне і циклічне навантаження до зразків за схемою триточкового одновісного і біаксимального згину (див. табл. 1).

**Таблиця 1. Геометрія зразків, схеми їх навантаження і формули для визначення руйнівних напружень ( $\sigma$ ) та розмаху коефіцієнтів інтенсивності напружень ( $\Delta K$ )**

№	Схема навантаження	Формула
I		$\sigma = \frac{3P(1+\nu)}{4\pi \cdot t^2} \cdot Y$ $Y = 1 + 2\ln(a/b) + [(1-\nu)/(1+\nu)] \cdot [1 - (b^2/2a^2)] (a/R)^2,$ <p>де <math>\nu</math> – коефіцієнт Пуассона</p>

<p>II</p>		$\sigma = \frac{3P}{2\pi \cdot t^2} \cdot \left[ (1-\nu) \cdot \frac{D_s^2 - D_L^2}{2 \cdot D^2} + (1+\nu) \cdot \ln \frac{D_s}{D_L} \right]$
<p>III</p>	<p>a)</p>  <p>б)</p> 	$\sigma = \frac{1,5 \cdot P \cdot L}{W \cdot t^2}$ $\sigma = \frac{1,5 \cdot P \cdot L}{t \cdot W^2} \quad (\text{при } a=0)$ $\Delta K = \Delta \sigma \cdot \sqrt{a} \cdot Y,$ $Y = 1,93 - 3,07 a/W + 14,53 (a/W)^2 - 25,11 (a/W)^3 + 25,80 (a/W)^4,$ <p>де <math>a</math> – довжина тріщини</p>

Для кераміки важливим аспектом проведення випробувань на міцність є якість обробки поверхні зразка [43]. Виготовлення призматичних зразків для випробувань на три- і чотириточковий згин, які тривалий час були основними для визначення міцності скла та керамічних матеріалів, є досить затратним, оскільки потрібно досягати високої якості обробки поверхні для усунення дефектів на ребрах зразків. Тому отримані на таких зразках значення руйнівних напружень кераміки можуть суттєво різнитися залежно від технології виготовлення зразків.

Ефективнішими є випробування дискових зразків на біаксіальний згин. Їх реалізують двома способами (схеми I і II в табл. 1): навантаження кулькою по центру диска, розташованого концентрично на трьох кульових підпорах [43–46]; навантаження диска, розташованого концентрично на кільці великого діаметра, кільцем малого діаметра [18, 26]. У цих випадках максимальне напруження локалізоване у центральній частині зразка і зменшується до його країв, тому крайові пошкодження практично не впливають на руйнування зразка.

При дослідженні анодних матеріалів використовували дискові зразки діаметром  $2R=25$  мм і товщиною  $t=0,5 \dots 1,5$  мм, коли  $a=5$  мм і ефективний радіус контакту в точці навантаження  $b=t/3$  (табл. 1, схема I) або  $D_s = 21$  мм і  $D_L = 6$  мм (схема II), а також

## Використання водню

призматичні зразки (схема III а) розміром  $t \times W \times L_1 = 1 \dots 1,5 \times 5 \times 25$  мм. При дослідженні матеріалів турбінок використовували гладкі призматичні зразки і надрізані з тріщиною (схема III б) розміром  $t \times W \times L_1 = 4 \times 8 \times 40$  мм. Роботоздатність матеріалів в цьому випадку аналізували за характеристиками циклічної тріщиностійкості, що є одними з найчутливіших до їх структури і умов випробування, які визначали на підставі кінетичних діаграм втомного руйнування ( $da/dN - \Delta K$ ) – залежностей швидкості росту втомної тріщини  $da/dN$  від розмаху коефіцієнта інтенсивності напружень  $\Delta K$  [47].

Зміну електричного опору матеріалів в інтервалі температур 20 – 600°C досліджували в герметичній камері у високочистому водні (99,99 об.% H<sub>2</sub>) та у суміші аргону з воднем (Ar + 5 об.% H<sub>2</sub>) [48], де торцьові поверхні опорних кілець під незначним навантаженням зразка замикають контакти електричного кола, на які тераомметром моделі Е6–13 подається напруга 100 V. За таким принципом безперервно реєструють у часі поточні значення електроопору зразка. Під час випробування зразка всі вимірювані сигнали датчиків надходять через аналогово-цифровий перетворювач Е14–140/D до ПК та опрацьовуються програмою АСTest–Light.

Вимірювали також електричний опір матеріалу на повітрі при 20°C. У цьому випадку його визначали за чотириточковою схемою, яка полягає у вимірюванні при заданій силі постійного струму  $I$  падіння потенціалу  $U$  між заданими точками зразка у двох взаємоперпендикулярних напрямках [49]. На підставі отриманих даних згідно закону Ома  $U_i = I \cdot R_i$  ( $i=1; 2$ ) розраховували величину відповідних опорів  $R_1$  і  $R_2$  і за формулою [49] величину питомого опору  $\rho$

$$\rho = 2,265 \cdot t \cdot (R_1 + R_2) \cdot f(R_1, R_2), \text{ Ом} \cdot \text{м},$$

де  $t$  – товщина зразка,  $f$  – функція, яка при  $R_1 \approx R_2$  визначається за співвідношенням:

$$f = 1 - 0,347 \cdot \left( \frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \right)^2 - 0,092 \cdot \left( \frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \right)^4.$$

Питомий електроопір матеріалів в балкових зразках визначали аналогічно, але тільки в одному напрямку (по довжині зразка), який розраховували за відомою формулою

$$\rho = \frac{U \cdot S}{I \cdot l}, \text{ Ом} \cdot \text{м},$$

де  $l$  – відстань між потенціальними контактами,  $S$  – площа перерізу зразка.

В інших випадках електропровідність матеріалів характеризували значенням електроопору  $R$ , вимірюваному за допомогою тераомметра між контактами, які знаходилися на протилежних бокових поверхнях зразків.

## Використання водню

Мікроструктурний аналіз проводили на оптичному мікроскопі MMP-4, а мікрофрактографічний – на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP.

### Результати досліджень та їх обговорення

Отримані дані про вплив високотемпературного водневовмісного середовища на міцність і електроопір анодних матеріалів узагальнено в табл. 2, при аналізі і порівнянні яких необхідно враховувати схеми і умови випробувань. Зокрема, міцність матеріалу за біаксіального згину методом “кільце–кільце” (схема II) значно менша, ніж за біаксіального згину методом “кулька–кульки” (схема I) чи одновісного згину (схема III).

**Таблиця 2. Вплив високотемпературного водневовмісного середовища на міцність і електроопір анодних матеріалів**

Матеріал	№ варіанту	Параметри середовища	Схеми і умови випроб.	$\sigma$ , МПа	$\rho$ , Ом·м (R, Ом)
1	2	3	4	5	6
ScCeSZ–NiO (40%NiO)	1	Вихідний стан	I, **)	130	$(1,2 \cdot 10^{10})$
	2	Нагрів (тут і далі 20°C/хв) у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C, охолодження у водні	I, **)	106	$(1,4 \cdot 10^7)$
	3	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у суміші Ag+5%Н <sub>2</sub> при 600°C, охолодження у суміші	II, **)	21	$(2,5 \cdot 10^7)$
ScCeSZ–NiO (50%NiO)	4	Вихідний стан	I, **)	139	$(4,2 \cdot 10^{12})$
	5	Вихідний стан	II, **)	33	
	6	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C, охолодження у водні	II, **)	12	$(2 \cdot 10^5)$
	7	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у суміші Ag+5%Н <sub>2</sub> при 600°C, охолодження у суміші	II, **)	19	$(4,5 \cdot 10^{10})$
	8	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C, вакуумування при 600°C, запуск повітря і витримка 4 год у повітрі при 600°C, охолодження у повітрі; 3 цикли (redox)	II, **)	37	$3,1 \cdot 10^{-6}$ (0,5)
ScCeSZ–NiO (65%NiO)	9	Вихідний стан	I, **)	125	$(2,6 \cdot 10^{10})$
	10	Вихідний стан	II, **)	37	
	11	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C, охолодження у водні	I, **)	25	$1,9 \cdot 10^{-5}$ (6,2)
	12	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C, охолодження у водні	II, **)	14	$1,8 \cdot 10^{-5}$ (6,1)

## Використання водню

	13	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у суміші Ag+5%H <sub>2</sub> при 600°C, охолодження у суміші	II, **)	16	(1,8·10 <sup>3</sup> )
ScCeSZ–NiO (75%NiO)	14	Вихідний стан	I, **)	108	(3·10 <sup>11</sup> )
	15	Вихідний стан	II, **)	9	
	16	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C, охолодження у водні	I, **)	17	(5,3)
	17	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C, охолодження у водні	II, **)	4	(6,2)
	18	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у суміші Ag+5%H <sub>2</sub> при 600°C, охолодження у суміші	—	—	(1,3·10 <sup>2</sup> )
YSZ–NiO (FZJ)	19	Вихідний стан	II, **)	56	(1,6·10 <sup>13</sup> )
	20	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C; охолодження в аргоні	II, **)	25	2,1·10 <sup>-6</sup> (0,01)
	21	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у суміші Ag+5%H <sub>2</sub> при 600°C; охолодження в аргоні	II, **)	35	2,9·10 <sup>-6</sup> (0,04)
YSZ–NiO (FZJ)	22	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у суміші Ag+5%H <sub>2</sub> при 600°C; охолодження у суміші	II, **)	41	2,6·10 <sup>-6</sup> (0,04)
YSZ–NiO*) (FZJ)	23	Вихідний стан	III, **)	122	(4·10 <sup>11</sup> )
	24	Нагрів у водні до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C, охолодження у водні	III, **)	11	(9,4)
	25	Повільний нагрів (тут і далі 3°C /хв) у водні до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C, охолодження у водні	III, **)	15	(1,5)
	26	Нагріву у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C, охолодження у водні	III, **)	61	(0,08)
	27	Повільний нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C, охолодження у водні	III, **)	81	(0,05)
	28	Нагрів у суміші Ag+5%H <sub>2</sub> до 600°C, витримка 4 год у суміші при 600°C, охолодження у суміші	III, **)	84	(0,8)
	29	Повільний нагрів у суміші Ag+5%H <sub>2</sub> до 600°C, витримка 4 год у суміші при 600°C, охолодження у суміші	III, **)	70	(1,3)
	30	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у суміші Ag+5%H <sub>2</sub> при 600°C, охолодження у суміші	III, **)	103	(0,08)
YSZ–NiO (ECN)	31	Вихідний стан	II, **)	227	(3·10 <sup>11</sup> )
	32	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у водні при 600°C, охолодження в аргоні	II, **)	112	4,9·10 <sup>-6</sup> (0,01)
	33	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у суміші Ag+5%H <sub>2</sub> при 600°C, охолодження в аргоні	II, **)	163	4,9·10 <sup>-6</sup> (0,24)
	34	Нагрів у вакуумі до 600°C, витримка 4 год у суміші Ag+5%H <sub>2</sub> при 600°C, охолодження у суміші	II, **)	101	4,7·10 <sup>-6</sup> (0,12)
BT1–0	35	Вихідний стан	III, **)	255	1,2·10 <sup>-6</sup>



## Використання водню

	36	Нагрів у водні до 600°C, витримка 3 год у водні при 600°C	III, (***)	55	—
Ti–4Si– 3Al–5Zr	37	Вихідний стан	II, (**)	227	$1,6 \cdot 10^{-6}$
	38	Нагрів у водні до 600°C, витримка 3 год у водні при 600°C	II, (***)	460	—
	39	Нагрів у водні до 600°C, витримка 3 год у водні при 600°C, охолодження у водні	II, (**)	147	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Fe–30Cr	40	Вихідний стан	II, (**)	42	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	41	Нагрів у водні до 600°C, витримка 3 год у водні при 600°C	II, (***)	20	—
Fe–18Cr– 14Ni	42	Вихідний стан	III, (**)	330	$1,6 \cdot 10^{-6}$
	43	Нагрів у водні до 600°C, витримка 3 год у водні при 600°C	III, (***)	150	—

**Примітки:** \*) зразки, вирізані з анода паливної комірки; \*\*) випробування на повітрі при 20°C; \*\*\*) випробування у водні при 600°C; I, II, III – схема випробування згідно табл.1. Наведено усереднені значення результатів випробувань трьох зразків.

Дослідження кераміки ScCeSZ-NiO показали, що у середовищі високочистого (99,9%) водню повне відновлення оксиду нікелю проходить упродовж перших 5...10 хв, коли його вміст 65...75 %, і композит ScCeSZ-Ni стає електропровідним. Це відбувається тільки частково за його вмісту 40...50 % (рис.3 а).

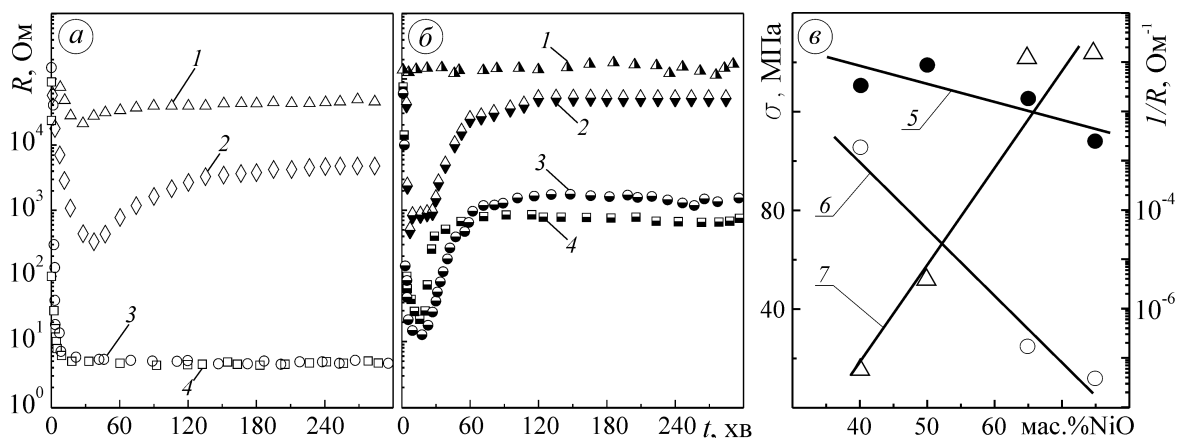


Рис. 3. Зміна в часі електроопору кераміки систем ScCeSZ – 40 NiO (крива 1), ScCeSZ – 50 NiO (крива 2), ScCeSZ – 65 NiO (крива 3) та ScCeSZ – 75 NiO (крива 4) в середовищі високочистого водню (99,9%  $H_2$ ) (а) і в суміші аргону з воднем ( $Ar + 5\% H_2$ ) (б) за температури 600°C, а також залежності міцності (схема I) матеріалу від вмісту NiO у вихідному стані (лінія 5) та міцності (лінія 6) і електропровідності (лінія 7) після відновлення у водні (в)

Після відновлення у суміші аргону з воднем ( $Ar+5\% H_2$ ) упродовж перших 20...60 хв спостерігали значно менший ріст електропровідності матеріалу, коли вихідний вміст оксиду нікелю 50...75 %; за його вмісту 40 % вона залишалася

## Використання водню

незмінною (рис.3 б). Тому при формуванні структурно-фазового стану анода ТОПК необхідно враховувати склад технологічного відновлювального середовища.

Міцність цього матеріалу, навпаки, знижується з підвищенням вмісту NiO, особливо сильно після відновлення у водні (рис. 3 в) і дещо менше, коли відновлювали в суміші аргону і водню (табл. 2, варіанти 6 і 7). Таким чином, при розробленні таких анодних матеріалів необхідно вести пошук оптимального поєднання їх високої міцності та електропровідності (рис. 3 в). З іншого боку, дієвим інструментом підвищення електропровідності композиту ScCeSZ–Ni є його відновлювально-окиснювальна обробка (табл. 2, варіант 8). За відносно низького (50 %) вмісту оксиду нікелю після redox-циклування можна отримати майже на порядок менший питомий електроопір порівняно з однократно відновленим матеріалом, який містить 65 % NiO (варіант 8 і 12), не знижуючи при цьому його міцність порівняно з вихідним (невідновленим) станом (варіант 8 і 5). На підставі мікроструктурних досліджень встановлено, що під час redox-циклування відбувається зменшення первинних кристалів NiO, суттєве (з 2...4,5 мкм до 0,5...1,5 мкм) подрібнення часточок Ni (рис. 4 а, б) і формування металевого каркасу, який забезпечує підвищену електропровідність композиту ScCeSZ–Ni. Подібні структурні зміни після відновлювально-окиснювальної обробки спостерігали також в анодному матеріалі YSZ–Ni [20].

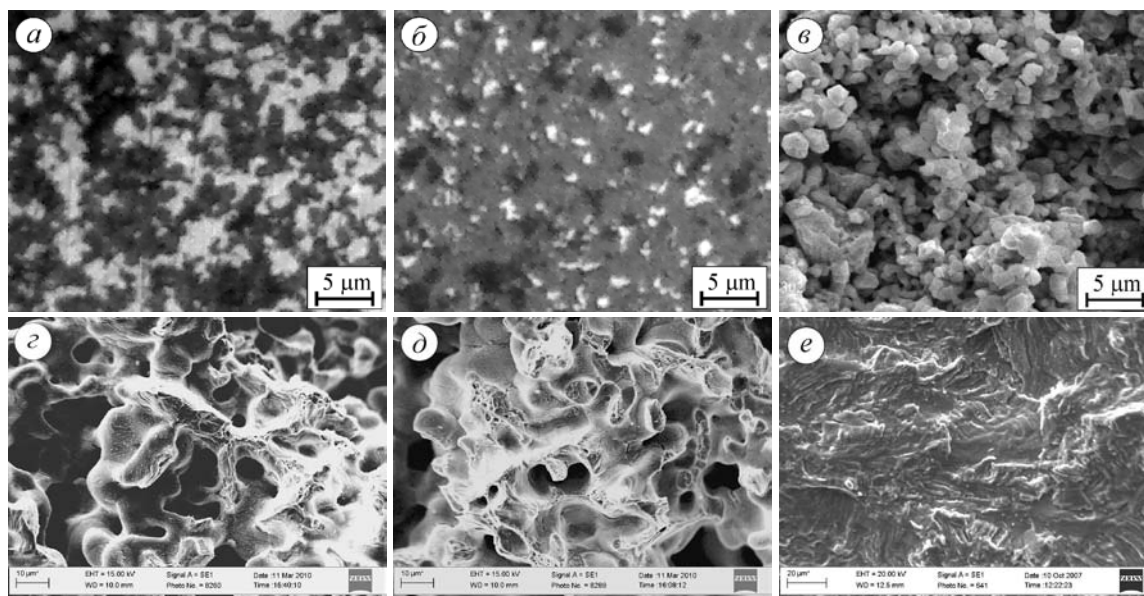


Рис. 4. Мікроструктури (а, б) і мікрофрактограми (в–е) зразків: а, в – ScCeSZ–Ni після однократного відновлення, б – після redox-циклування; в – сплав Fe–18Cr–14Ni, циклічне навантаження у водні при 20°C, д – при 600°C; е – сплав Ti–1,4Si–8,0Al–2,2Zr, циклічне навантаження у водні при 700°C

## **Використання водню**

Негативніший вплив витримки при 600°C у водні (варіант 20 проти 19), порівняно з сумішшю аргону і водню (варіант 21 проти 19), на міцність зафіксовано також для кераміки YSZ–NiO, коли вона падає більше, ніж у 2 рази. При цьому міцність матеріалу суттєво залежить від умов його нагрівання і охолодження. Коли нагрівали і охолоджували матеріал у чистому водні, його міцність стрімко (майже на порядок) зменшувалася (варіанти 24 і 23); нагрів і охолодження у суміші (Ar+5% H<sub>2</sub>) зумовлює значно меншу зміну міцності – на 30 % (варіанти 28 і 23). Коли нагрівати матеріал у вакуумі, то міцність зменшується у 2 рази після витримки і охолодження у водні і лише на 16 % – у суміші аргону і водню (варіанти 26 і 23 та 30 і 23 відповідно). Зниження швидкості нагріву з 20°C/хв до 3°C/хв впливає на міцність мало при нагріві у водні (варіанти 25 і 24) або дещо її зменшує при нагріві у суміші аргону і водню (варіанти 29 і 28), проте обумовлює її зростання при нагріві у вакуумі (варіанти 27 і 26). Стосовно умов охолодження, то падіння міцності відновленого матеріалу порівняно з вихідним є меншим, коли охолодження проводили в аргоні (варіанти 33 і 34). Таким чином, технологія виробництва анодних матеріалів і експлуатації ТОПК повинна передбачати нагрів і охолодження матеріалу в інертному середовищі.

За фізико-механічними характеристиками матеріали ScCeSZ–Ni виробництва ПМ НАН України (після redox-цикування) і YSZ–Ni виробництва дослідного центру FZJ співмірні (варіанти 8 і 20), проте вони значно поступаються матеріалу YSZ–Ni виробництва дослідного центру ECN (варіант 32). Це свідчить про більшу перспективу анодних матеріалів на основі кераміки YSZ–NiO.

Дослідження поруватих металічних сплавів на основі Ti і Fe показали, що їх електропровідність майже на півпорядка вища, ніж кращих металокерамічних матеріалів (наприклад, варіанти 35 і 40 проти 32). Механічні характеристики та характер впливу на них високотемпературного водневого середовища залежить від природи цих матеріалів. Зокрема, α-титановий сплав VT1–0, який схильний до гідридоутворення [50], демонструє стрімке падіння (майже у 5 разів) міцності після витримки при 600°C у водні порівняно з вихідним станом (варіанти 36 і 35). Низьку міцність показав також сплав Fe–30Cr, причому як у вихідному стані, так і у водневому середовищі (варіанти 40 і 41), що узгоджується з відомими даними про підвищену чутливість сплавів з ОЦК-граткою до негативного впливу водню [51]. Згідно даних роботи [51], кращу механічну поведінку у водневому середовищі демонструють сплави з ГЦК-граткою, що підтверджують дані випробувань сплаву Fe–18Cr–14Ni (варіанти 42 і 43). Цей сплав навіть при циклічному навантаженні має високі механічні характеристики, зокрема, границя витривалості (на базі 10<sup>6</sup> циклів) при 600°C у водні становить 112 МПа, а зниження його міцності і витривалості порівняно з вихідним

## Використання водню

станом спричинене не воднем, а високою температурою (рис. 5). Це зумовлено мікров'язким механізмом руйнування цього сплаву (рис. 4 з, д) на відміну від крихкого в керамічних матеріалах (рис. 4 в).

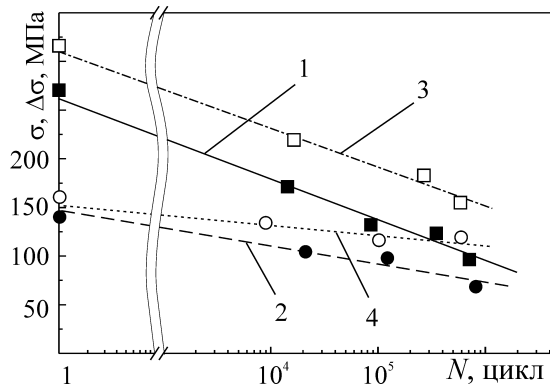


Рис. 5. Міцність ( $N=1$ ) і витривалість за асиметрії циклу навантаження  $R=0,1$  сплаву Fe-18Cr-14Ni: 1 – повітря, 20°C; 2 – повітря, 600°C; 3 – водень, 20°C; 4 – водень, 600°C

Проте найперспективнішим металічним матеріалом для анодів ТОПК є титановий сплав системи Ti-Si-Al-Zr, який навіть після нагріву, витримки і охолодження у водні переважає за міцністю металокераміку YSZ-Ni після нагріву у вакуумі і охолодження в аргоні (варіанти 39 і 32). Очевидно, це пов'язано зі сприятливим впливом силіцидного та алюмінідного зміцнення на високотемпературну міцність і незначну чутливість зміцнюючих фаз до водневого окрихчення в сплавах системи Ti-Si-Al-Zr.

Дослідження матеріалів цієї системи для гібридних ТОПК в діапазоні робочих температур (20 – 700°C) показали, що зміцнення інтерметалідною  $Ti_3Al$  і силіцидною  $(Ti, Zr)_5(Al, Si)_3$  високотемпературними фазами, забезпечує їх вищу міцність під розтягом  $\sigma_b$  порівняно зі широкоживаними [52, 53] титановими сплавами VT3-1 і VT18У (рис. 6).

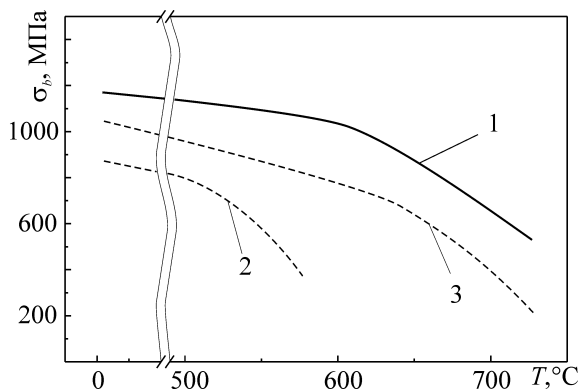


Рис. 6. Вплив температури на міцність під розтягом ( $\sigma_b$ ) сплаву Ti-1,4Si-8Al-2,2Zr (крива 1) і промислових титанових сплавів VT3-1 (крива 2) [52] і VT18У (крива 3) [53]

## Використання водню

Порівнюючи опір втомному руйнуванню матеріалу Ti-1,4Si-8,0Al-2,2Zr за температур 20°C (рис. 7 а, крива 1-1) і 700°C (рис. 7 а, крива 1-2) на повітрі встановлено, що на низькоамплітудній ділянці діаграми швидкостей росту втомної тріщини, попри значну термоактивацію дислокаційних процесів, значення розмаху коефіцієнта інтенсивності напружень  $\Delta K$ , при якому швидкість росту втомної тріщини  $da/dN < 1 \cdot 10^{-8}$  м/цикл, з підвищенням температури знижується тільки на 5%.

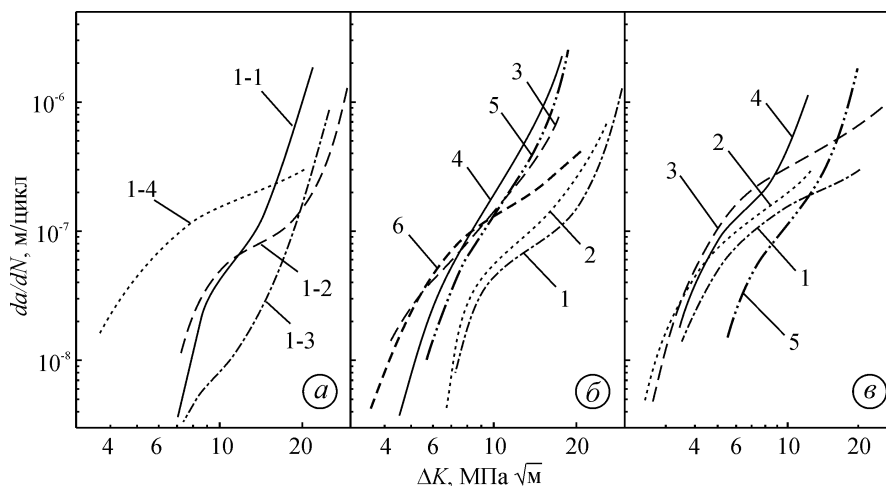


Рис. 7. Діаграми швидкостей росту втомної тріщини у сплаві Ti-1,4Si-8,0Al-2,2Zr (а), отримані на повітрі при 20°C (крива 1-1) і 700°C (крива 1-2) та у водні при 20°C (крива 1-3) і 700°C (крива 1-4), а також порівняння діаграм, отриманих при 700°C на повітрі (б) і у водні (в), для сплавів Ti-1,4Si-8,0Al-2,2Zr (крива 1), Ti-1,3Si-6,6Al-3,3Zr-1,1V (крива 2), Ti-1,2Si-10,3Al-3,0Zr (крива 3), Ti-4,0Si-4,9Al-5,3Zr (крива 4), Ti-24Al-11Nb (крива 5) [54] і Ti-15Mo-3Al-3Nb (крива 6) [55]

На високоамплітудній ділянці значення  $\Delta K$  при  $da/dN=5 \cdot 10^{-7}$  м/цикл з підвищенням температури до 700°C збільшується на 50%, що обумовлено посиленням ролі пластифікації матеріалу на процес втомного руйнування. Наявність водневого середовища по-різному впливає на опір втомному руйнуванню за нормальної і високої температур. Несподіваним (як для титанового сплаву) виявилось підвищення циклічної тріщиностійкості за кімнатної температури (криві 1-3 і 1-1). При 700°C проявляється негативний вплив водню на циклічну тріщиностійкість сплаву Ti-1,4Si-8,0Al-2,2Zr, особливо у зниженні низькоамплітудних значень  $\Delta K$ , коли поріг втоми зменшується більше, ніж у 2 рази (рис. 7 а, крива 1-4). З підвищенням розмаху коефіцієнта інтенсивності напружень вплив водню на опір втомному руйнуванню зменшується (рис. 7 а). Мікрофрактографічний аналіз поверхні зламу зразків цього сплаву показав, що у високотемпературному водневому середовищі тим не менше домінують мікрів'язкі механізми руйнування, а фасетки циклічного квазівідколу трапляються лише епізодично (рис. 4 е).

## Використання водню

Порівнюючи кінетику росту втомної тріщини за температури 700°C в сплавах системи Ti–Si–Al–Zr–B, було виявлено, що сплав з вмістом алюмінію 8 мас.% і кремнію 1,4 мас.% має найвищий опір втомному руйнуванню як на повітрі, так і у водні (рис. 7 б, в, крива 1). Дещо поступається йому матеріал додатково легований бором, особливо у водні (рис. 7 б, в, крива 2), що очевидно зумовлено окрихчуючою дією боридів TiB. До суттєвого окрихчення також призводить збільшення вмісту алюмінію у матеріалі Ti–1,2Si–10,3Al–3,0Zr (рис. 7 б, в, крива 3) і кремнію у матеріалі Ti–4,0Si–4,9Al–5,3Zr (рис. 7 б, в, крива 4). Як наслідок, при однакових значеннях  $\Delta K$  швидкість росту втомної тріщини в цих матеріалах суттєво вища. Таким чином, у сплаві Ti–1,4Si–8,0Al–2,2Zr оптимально поєднано високу міцність і опір втомному руйнуванню у високотемпературному водневому середовищі.

Можна побачити, що за циклічною тріщиностійкістю, визначеною при 700°C на повітрі (рис. 7 б), сплави Ti–4,0Si–4,9Al–5,3Zr (рис. 7 б, крива 4) і Ti–1,2Si–10,3Al–3,0Zr (рис. 7 б, крива 3) не поступаються, а сплави Ti–1,4Si–8,0Al–2,2Zr (рис. 7 б, крива 1) і Ti–1,3Si–6,6Al–3,3Zr–1,1B (рис. 7 б, крива 2) переважають зарубіжні високолеговані титанові сплави Ti–24Al–11Nb (рис. 7 б, крива 5) і Ti–15Mo–3Al–3Nb (рис. 7 б, крива 6), призначені для експлуатації при високих температурах, у тому числі у водневому середовищі [54, 55]. У водні при 700°C за опором втомі помірнолеговані сплави, розроблені в ІПМ НАНУ, є дещо гіршими порівняно зі сплавом Ti–24Al–11Nb на низькоамплітудній ділянці діаграми швидкостей росту втомної тріщини, проте не поступаються йому на високоамплітудній ділянці (рис. 7 в).

\* \* \*

Водневовмісні середовища зумовлюють значне (у 2–5 разів) зниження механічних характеристик матеріалів анодів ТОПК залежно від природи матеріалу, типу середовища, умов нагріву (до 600°C) і охолодження. Встановлено, що для мінімізації негативного впливу технологічного середовища нагрів і охолодження цих матеріалів необхідно проводити в середовищі інертних газів (або вакуумі). Зафіксовано відносно невеликий вплив зміни швидкості нагріву в діапазоні 3–20°C/хв на міцність керамічних анодних матеріалів.

За фізико-механічними характеристиками анодні матеріали на основі кераміки YSZ–NiO демонструють перевагу порівняно з керамікою ScCeSZ–NiO.

На стадії виробництва керамічних анодів-підкладок для ТОПК необхідно використовувати технологію redox-цикування, що суттєво підвищує

## **Використання водню**

електропровідність анодів і забезпечує їх міцність унаслідок можливості зниження вмісту NiO у вихідній кераміці.

Перспективними металевими анодними матеріалами є поруваті титанові сплави, зокрема на основі системи Ti–Si, за умови забезпечення їх коефіцієнта лінійного розширення при нагріві до 600°C на рівні властивих для керамічних матеріалів типу ScCeSZ і YSZ.

Термодеформовані (до 90%) литі титанові сплави системи Ti–Si–Al–Zr за характеристиками жаро- і корозійної стійкості, жароміцності і циклічної тріщиностійкості, отриманими з врахуванням впливу водневого середовища, є перспективними конструкційними матеріалами для гібридних ТОПК.

Кераміка YSZ–50 NiO і титановий сплав Ti–1,4Si–8,0Al–2,2Zr є кандидатними матеріалами для подальшої оптимізації технології їх виробництва і застосування в гібридних ТОПК українського виробництва при кооперації установ НАН України та ІПМ НАН України як головної організації.

### **Перелік посилань**

1. Fuel Cell Handbook. (Seventh Edition). In: EG&G Technical Services, Inc., U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, November 2004. 427 p.
2. Fuel cell systems explained. (Seventh Edition). In: SAE International and John Wiley & Sons, Ltd, England, May 2003. 426 p.
3. Weil K.S., Koepfel B.J. Comparative finite element analysis of the stress-strain states in three different bonded solid oxide fuel cell seal designs. J Power Sources 2008; 180: 343-353.
4. Zhang T., Zhu Q., Huang W.L., et al. Stress field and failure probability analysis for the single cell of planar solid oxide fuel cells. J Power Sources 2008; 182: 540-545.
5. Yokokawa H., Tu H., Iwanschits B., et al. Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability. J Power Sources 2008; 182: 400-412.
6. Mermelstein J., Millana M., Brandon N. The impact of steam and current density on carbon formation from biomass gasification tar on Ni/YSZ, and Ni/CGO solid oxide fuel cell anodes. J Power Sources 2010; 195: 1657-1666.
7. Maček J., Novosel B., Marinšek M. Ni-YSZ SOFC anodes—Minimization of carbon deposition. J Euro Ceram Soc 2007; 27: 487-491.
8. Mallon C., Kendall K. Sensitivity of nickel cermet anodes to reduction conditions. J Power Sources 2005; 145: 154-160.

9. Chiang L.-K., Liu H.-C., Shiu Y.-H., et al. Thermo-electrochemical and thermal stress analysis for an anode-supported SOFC cell. *Renewable Energy* 2008; 33: 2580-2588.
10. Chiang L.-K., Liu H.-C., Shiu Y.-H., et al. Thermal stress and thermo-electrochemical analysis of a planar anode-supported solid oxide fuel cell: Effects of anode porosity. *J Power Sources* 2010; 195: 1895-1904.
11. Lin C.-K., Chen T.-T., Chyou Y.-P., et al. Thermal stress analysis of a planar SOFC stack. *J Power Sources* 2007; 164: 238-251.
12. Sarantaridis D., Rudkin R.A., Atkinson A. Oxidation failure modes of anode-supported solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2008; 180: 704-710.
13. Fischer W., Malzbender J., Blass G., et al. Residual stresses in planar solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2005; 150: 73-77.
14. Weil K.S., Koepfel B.J. Thermal stress analysis of the planar SOFC bonded compliant seal design. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33(14): 3976-3990.
15. Lin C.-K., Huang L.-H., Chiang L.-K., et al. Thermal stress analysis of planar solid oxide fuel cell stacks: Effects of sealing design. *J Power Sources* 2009; 192: 515-524.
16. Wincewicz K.C., Cooper J.S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *J Power Sources* 2005; 140: 280-296.
17. Clemmer R.M.C., Corbin S.F. The influence of pore and Ni morphology on the electrical conductivity of porous Ni/YSZ composite anodes for use in solid oxide fuel cell applications. *Solid State Ionics* 2009; 180: 721-730.
18. Radovic M., Lara-Curzio E. Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen. *Acta Mater* 2004; 52: 5747-5756.
19. Waldbillig D., Wood A., Ivey D.G. Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes. *J Power Sources* 2005; 145: 206-215.
20. Zhang Y., Liu B., Tu B., et al. Redox cycling of Ni-YSZ anode investigated by TPR technique. *Solid State Ionics* 2005; 176: 2193-2199.
21. Zhang Y., Liu B., Tu B., et al. Understanding of redox behavior of Ni-YSZ cermets. *Solid State Ionics* 2009; 180: 1580-1586.
22. Wang Y., Walter M.E., Sabolsky K., et al. Effects of power sizes and reduction parameters on the strength of Ni-YSZ anodes. *Solid State Ionics* 2006; 177: 1517-1527.
23. Fergus J.W., Hui R., Li X., et al. In: *Solid oxide fuel cells. Materials properties and performance*. CRC Press, Taylor and Francis Group; 2009. 314 p.
24. Sun C., Stimming U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2007; 171: 247-260.



## ***Використання водню***

25. Kim T., Liu G., Boaro M., et al. A study of carbon formation and prevention in hydrocarbon-fueled SOFC. *J Power Sources* 2006; 155: 231-238.
26. Vasylyev O., Koval O., Brychevskiy M., et al. Zirconia powders stabilized with scandia and their ceramics: Part I. Mechanical behavior. In: Singh P., et al., editors. *Fuel Cells and Energy Storage Systems*; New York: 2006. p 315-326.
27. Rossmeisl J., Bessler W.G. Trends in catalytic activity for SOFC anode materials. *Solid State Ionics* 2008; 178: 1694-1700.
28. Lu Z.G., Zhu J.H., Bi Z.H., et al. A Co-Fe alloy as alternative anode for solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2008; 180: 172-175.
29. Panteix P.J., Baco-Carles V., Tailhades Ph., et al. Elaboration of metallic compacts with high porosity for mechanical supports of SOFC. *Solid State Sci* 2009; 11: 444-450.
30. Kwak B.H., Youn H.K., Chung J.S. Ni and metal aluminate mixtures for solid oxide fuel cell anode supports. *J Power Sources* 2008; 185: 633-640.
31. Park H.C., Virkar A.V. Bimetallic (Ni-Fe) anode-supported solid oxide fuel cells with gadolinia-doped ceria electrolyte. *J Power Sources* 2009; 186: 133-137.
32. Tucker M.C., Lau G.Y., Jacobson C.P., et al. Performance of metal-supported SOFCs with infiltrated electrodes. *J Power Sources* 2007; 171: 477-482.
33. Lu X.C., Zhu J.H., Bi Z.H. Fe alloying effect on the performance of the Ni anode in hydrogen fuel. *Solid State Ionics* 2009; 180: 265-270.
34. Huang T.-J., Huang M.-C. FeCr gas diffusion layer with surface modification for fuel processing in direct-methane solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2008; 185: 1315-1321.
35. Abdel Rahim M.A., Hassan H.B. Titanium and platinum modified titanium electrodes as catalysts for methanol electro-oxidation. *Thin Solid Films* 2009; 517: 3362-3369.
36. Winkler W., Nehter P., Williams M.C., et al. General fuel cell hybrid synergies and hybrid system testing status. *J Power Sources* 2006; 159: 656-666.
37. Lai W.H., Hsiao C.A., Lee C.H., et al. Experimental simulation on the integration of solid oxide fuel cell and micro-turbine generation system. *J Power Sources* 2007; 171: 130-139.
38. Park S.K., Oh K.S., Kim T.S. Analysis of the design of a pressurized SOFC hybrid system using a fixed gas turbine design. *J Power Sources* 2007; 170: 130-139.
39. Kim Y.S., Lee J.J., Kim T.S., et al. Performance analysis of a syngas-fed gas turbine considering the operating limitations of its components. *Applied Energy* 2010; 87: 1602-1611.

## Використання водню

40. Фірстов С. Нове покоління матеріалів на базі титану. В зб.: Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій / Під заг. ред. Панасюка В.В. Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України; 2004. с 609-616.
41. Осташ О.П., Івасишин А.Д., Кулак Л.Д. та ін. Вплив структури на високотемпературну циклічну тріщиностійкість сплаву Ti-8Al-1,4Si-2,2Zr. Фіз-хім механіка матеріалів 2008; 3: 50-56.
42. Івасишин А.Д., Осташ О.П., Кулак Л.Д. та ін. Дослідження впливу водню на циклічну тріщиностійкість титанових сплавів системи Ti-Al-Zr-Si-V. Фіз-хім механіка матеріалів 2008; 7: 111-116.
43. Krohn M.H., Hallmann J.R., Shelleman D.L., et al. Test methodology for strength testing of sodalime-silica float glass before and after enameling. J Testing and Evaluation 2004; 30: 1-8.
44. Tentative test method for biaxial flexure strength (modulus of rupture) of ceramic substrates. – Standart F 394-74T of ASTM Committee F-1 on Electronics.
45. Thiruvengadaswamy R., Scattergood R.O. Biaxial flexure testing of brittle materials. Scripta Metallurg et Mat 1991; 25: 2529-2532.
46. Seal A., Dalui A.K., Banerjee M., et al. Mechanical properties of very thin cover slip glass disk. Bull Mater Sci 1998; 24: 151-155.
47. Механика разрушения и прочность материалов: Справочное пособие: 4т. / Под общ. ред. Панасюка В.В. Киев: Наук. думка; 1988-1990. Т.4: Усталость и циклическая трещиностойкость конструкционных материалов Романив О.Н., Ярема С.Я., Никифорчин Г.Н. и др. 1990. 680 с.
48. Василів Б.Д. Методика дослідження механічних і фізичних властивостей кераміки в умовах біаксимального згину дискового зразка за схемою кільце-кільце. Фіз-хім механіка матеріалів 2009; 4: 89-92.
49. Van der Pauw L.J. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. Philips Research Reports 1958; 13: 1-9.
50. Sandim H.R.Z., Morante B.V., Suzuki P.A. Kinetics of thermal decomposition of titanium hydride powder using *in situ* high-temperature x-ray diffraction (HTXRD). Mater Research 2005; 8: 293-297.
51. Колачёв Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия; 1985. 216 с.
52. Колачёв Б.А., Ливанов В.А., Буханова А.А. Механические свойства титана и его сплавов. М.: Металлургия; 1974. 544 с.
53. Федірко В.М., Пічугін А.Т., Лук'яненко О.Г. Вплив температури на міцність та втомні властивості жароміцного титанового сплаву VT18У. В зб.: Механіка

## ***Використання водню***

руйнування матеріалів і міцність конструкцій / Під заг. ред. Панасюка В.В. Львів: Каменяр; 1999. с 334-337.

54. Fox T.R., Knorr D.B., Stoloff N.S. Effects of environment and heat treatment on the tensile and fatigue properties of Ti-24at %Al-11at %Nb. *Fatigue Fract Engng Mater Struct* 1996; 19: 1339-1355.
55. Ghonem H., Wen Y., Zheng D., et al. Effects of temperature and frequency on fatigue crack growth in Ti  $\beta$ 21S monolithic laminate. *Mater Sci Engng* 1993; A161: 45-53.

### **3.6. НАНОСТРУКТУРОВАНІ ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

Однією з ключових проблем водневої енергетики є створення надійних та економічних паливних комірок, що працюють на водні та воденьвмісній сировині. Водень як носій високоякісного та екологічно чистого виду енергії звернув увагу на себе у всьому світі, в тому числі, завдяки успішним розробкам у сфері паливних елементів, які дають можливість виробляти енергію з високим коефіцієнтом корисної дії (ККД) без забруднення оточуючого середовища.

Вуглецеві матеріали широко використовуються при виготовленні паливних комірок завдяки їх унікальним електричним, електрофізичним, фізико-хімічним та структурним властивостям, а також завдяки високій стійкості в агресивних середовищах. Вуглецеві матеріали використовуються в паливних комірках в якості електродів, електрокаталізаторів, носіїв каталітично активних металів, біполярних пластин, газодифузійних шарів, мембран і т.п. Оскільки, як стверджують M. Winter та R.J. Brodd [1], паливні комірки, батареї та електрохімічні суперконденсатори в "електрохімічному аспекті" дуже подібні між собою, то розроблені матеріали для одних пристроїв можуть з успіхом використовуватись і в інших. Дійсно, як буде показано нижче, один з розроблених нами матеріалів показав непогані результати при використанні в суперконденсаторах.

Традиційними формами вуглецю, що досить давно використовується в паливних комірках, є графіт, сажі, активне вугілля та композити на їх основі. Однак, розвиток нанотехнологій в останні роки, особливо, досягнення в галузі доступних методів одержання вуглецевих нанотрубок, аерогелів, інших новітніх нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів [1-7] дав додатковий поштовх широкому застосуванню вуглецевих матеріалів у водневій енергетиці. Серед нових форм вуглецевих носіїв, здатних забезпечити високу дисперсність і велику поверхню каталітично активних металів, викликають інтерес вуглецеві матеріали, отримані карбонізацією полімерів [8-

## **Використання водню**

11]. Створення високоефективних паливних комірок – це відносно нова галузь науки і техніки, яка дуже бурхливо розвивається в останні роки. Кількість наукових публікацій та патентів суттєво зростає буквально кожного місяця, тому нижче наведений стислий огляд останніх досягнень, головним чином, в галузі розробки електрокаталізаторів, пористих електродів для низькотемпературних та середньотемпературних паливних комірок. Пористі електроди, що володіють високо розвинутою поверхнею (до 1000 м<sup>2</sup>/г), з успіхом використовують для зменшення негативного впливу поляризації електродів на протікання електрохімічних процесів в паливних комірках [12, 13].

Для прискорення електрохімічних реакцій у пористі електроди вводять каталізатори. До каталізаторів паливних елементів висуваються вимоги високої активності, тривалого часу роботи і прийнятної вартості. Вибір каталізатора визначається як цими вимогами так і видами паливного елементу і палива, робочою температурою і сферами застосування паливного елементу. Найбільш широке застосування в електрокаталізаторах знайшли: платина, паладій, нікель та деякі напівпровідникові матеріали. Пористі електроди являють собою складну структуру, у якій протікають електрохімічні реакції, підводяться і відводяться іони та електрони, підводяться реагенти, відводяться продукти реакції і тепло [12, 13]. Однією з проблем, що вирішується для досягнення більш ефективної роботи паливних елементів, є покращення трьохфазної межі: газодифузійний шар (ГДШ)/ каталізатор/ протонопровідна компонента. З такої точки зору є перспективною ідея суміщення ГДШ і каталізатору. Деякі фірми випускають композити ГДШ з нанесеним шаром каталізатору на основі платинованої сажі (E-Tek, Ballard) [14-18]. Ідеальний носій для електрокаталізаторів повинен забезпечувати високу електропровідність, доступність реагентів до поверхні каталізатора, мати високу корозійну стійкість (катод працює за умов окиснення), величина активної поверхні повинна бути не менше 50 м<sup>2</sup>/г Pt, а витрати платини 0,2 ÷ 0,4 мг/см<sup>2</sup>. Зокрема, вирощені на ГДШ нанотрубки чи нановолокна з високою питомою поверхнею можуть замінити графіт чи спеціально оброблену сажу, що використовуються нині [19]. Описані методи вирощування вуглецевих наноматеріалів на попередньо осадженому металі [20] чи неорганічних носіях оксидної природи [21-23]. Проте вони поки що не знайшли широкого використання. Найбільший електрокаталітичний ефект спостерігається при використанні сажі (E-Tek) при вмісті на поверхні 40 % Pt. Для їх виготовлення використовується метод просочування вуглецевого носія різноманітними прекурсорами Pt з подальшим гарячим пресуванням з мембраною [14-18].

Нині платину та системи на її основі варто вважати найбільш прийнятними каталізаторами катодного відновлення кисню та анодного окиснення водню, особливо в

## **Використання водню**

паливних елементах з твердим полімерним протонопровідним електролітом [24]. Проте, у зв'язку зі зростанням вартості металів платинової групи та низьким вмістом їх у земній корі (Pt –  $5,0 \cdot 10^{-7}$ , Pd –  $1,0 \cdot 10^{-6}$  % мас. [24]) актуальними стають роботи із заміни металів платинової групи в каталізаторах паливних елементів. Оскільки жоден з індивідуальних металів через кінетичні чи корозійні обмеження, особливо в кислих електролітах, не може замінити платину чи паладій, тому ведуться роботи у двох напрямках: зниження витрат платини за рахунок виготовлення бінарних систем [24-33], або повна її заміна на Ni, Ru, Ag, Co [27, 34].

Для виготовлення бінарних каталізаторів з платиновими металами використовуються наступні метали: Co [25, 27], Ni [30-33], Ru [26-28], Ir [29], Zn [31, 32], Ag [33]. Методики їх одержання достатньо різноманітні і залежать від чистоти та складу палива паливного елемента. Переважна більшість полягає у нанесенні не платинових металів на носій з вже нанесеною Pt чи Pd [25-28] і значно рідше проводять одночасне нанесення [31, 32].

Для комбінованої електрохімічної системи паливний елемент-електролізер (зворотній елемент), що поєднує необхідні умови для проведення обох процесів у одному апараті використовуються бінарні каталізатори з Pt-Ir [29]. Для спиртових паливних елементів використовують бінарні каталізатори, де замість Ru [24, 26-28] знаходиться Ni [25, 30-33]. У роботах [27, 34] показана ефективність повної заміни платинових металів як у катодній, так і анодній зонах на Ni, Ru, Ag, Co у спиртових паливних елементах.

Таким чином, для реального використання паливних елементів, як альтернативних джерел енергії, потрібно розробляти каталізатори з вмістом платини не вище  $0,2 \text{ мг/см}^2$  або взагалі без неї.

Метою даного дослідження є створення нових нановуглецевих матеріалів з наперед заданою структурою і фрактальною впорядкованістю поруватого простору на різних рівнях та розробка нових способів формування нанокластерів каталітично активних металів всередині наноструктурованих носіїв для виготовлення високоефективних матеріалів паливних елементів.

### **Методика одержання електрокаталізаторів та методи їх дослідження**

Для одержання електрокаталізаторів були використані: паладій хлорид марки «ч» (Україна, ТУ 6-09-2025-86), нікель азотнокислий (6-водний) марки «ч» (Китай), диметилгліоксим марки «чда» (Китай), мідь азотнокисла марки «ч» (Китай), срібло азотнокисле марки «чда» (Україна, ГОСТ 1277-75), спирт етиловий (ДСТУ 4221:2003),

## **Використання водню**

аміак водний марки «чда» (Україна, ГОСТ 3760-79), кислота хлоридна марки «ч» (Росія, ГОСТ 3118-77). В якості відновників використовувались водень (газ) марки «А» (Україна, ГОСТ 3022-80) та гідразин гідрат марки «ч» (Франція).

Приготування каталізаторів Me/C здійснювалось у дві стадії: нанесення активних компонентів на поверхню носія та відновлення нанесених сполук до утворення чистого металу. Наносились сполуки в молекулярно-дисперсному стані методом вологого просочування. Нанесення активних металів Pd, Ni, Cu, Ag здійснювалось наступним чином. Суміші солей відповідних металів, дистильованої води і концентрованої соляної кислоти кип'ятилися до утворення прозорого розчину і виливалися на вуглецевий носій, що знаходився в стаканчику на магнітній бовтничі. Після кількох годин перемішування одержана маса упарювалась та висушувалась у сушильній шафі при 120°C.

Нанесення Ni(Чугаєва) починалось з одержання диметилгліоксимату нікелю (чи реактиву Чугаєва) за наступною методикою. В хімічний стакан, що стояв на магнітній бовтничі наливали розчин нікелю (II) азотнокислого і додавали розчин аміаку до переходу забарвлення розчину з зеленого до синього – за рахунок утворення аміачного комплексу нікелю (II). Потім додавали розчин диметилгліоксиму. Випадав червоний осад комплексної сполуки – диметилгліоксимат нікелю, який у подальшому відфільтровувався та кілька разів промивався дистильованою водою і висушувався у сушильній шафі при 120°C. Підготовлена суспензія реактиву Чугаєва у спирті виливалася на вуглецевий носій, що знаходився в стаканчику на магнітній бовтничі, перемішувалася кілька годин. Одержана маса упарювалась та висушувалась у сушильній шафі при 120°C.

Відновлення зразків Pd/C, Ni(Чугаєва)/C, Ni(сіть)/C, Cu/C проводилось у проточному реакторі в середовищі водню при температурі 250 °C протягом 3-х годин. Зразок Ag/C відновлювався розчином гідразин гідрату на магнітній бовтничі при нагріванні і постійному додатковому перемішуванні мідною дротиною. Після відновлення зразки відмивались дистильованою водою і висушувались.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів здійснювалось з використанням автоматизованої установки KELVIN-1042 (Costech Microanalytical). Зразки заздалегідь дегазувались в струмі гелію при 105 °C впродовж 2 годин. Питома поверхня визначалась за методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [35], а розподіл пор за розмірами – за методом Барретта-Джойнера-Халенди (BJH) [36]. Визначення питомої поверхні досліджуваних матеріалів проводилось також газохроматографічним методом [37] за низькотемпературною десорбцією азоту з використанням хроматографа ГХ-1 (Росія). Гранична адсорбційна місткість за парами

## Використання водню

бензолу визначалася ексікаторним методом. З цією метою наважки досліджуваних зразків заздалегідь прогрівались в сушильній шафі при температурі 105 °С протягом 3-х годин і розміщувались в ексікаторі, на дно якого був налитий бензол. Ексікатор герметично закривався і ставився на добу в повітряний термостат з температурою 20 °С. Після цього визначались граничні значення адсорбції парів бензолу досліджуваними зразками гравіметричним методом.

Для ідентифікації сполук, що виділяються з вуглецевої поверхні в процесі терморозкладу поверхневих комплексів, досліджувалась термодесорбція з вуглецевої поверхні з мас-спектрометричним контролем продуктів розкладу в інтервалі температур 20-750 °С [38]. Термодесорбція досліджувалась на мас-спектрометрі МІ 1201 (Україна) при швидкості нагрівання зразків 20 град/хв.

Рентгенографічні дослідження проводились у відділі фізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. Для проведення рентгенографічних експериментів досліджувані матеріали у вигляді дрібнодисперсних порошків розміщували в кювети завтовшки 0,2-0,3 мм (органонеорганічні наноккомпозити) і 2,0 мм (вуглецеві репліки, органовуглецеві матеріали) з вікнами з лавсану завтовшки 17 мкм. Криві ширококутового розсіяння рентгенівських променів (ШКР) були отримані на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінюванні мідного анода з нікелевим фільтром в первинному пучку. Реєстрація розсіяної інтенсивності проводилася в режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіяння від 3 до 35° ( $q = 3,5 - 31,2 \text{ nm}^{-1}$  де  $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $\theta$  – половина кута розсіяння,  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, що використовується).

Криві малокутового розсіяння рентгенівських променів (МКР) одержували у вакуумній камері типу Краткі, у випромінюванні мідного аноду, монохроматизованому повним внутрішнім віддзеркаленням і нікелевим фільтром [39]. Зйомка проводилася в режимі багатопрохідного крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіяння від 0,03 до 4,0°, що відповідає величинам хвильового вектора,  $q$ , від 0,022 до 2, 86  $\text{nm}^{-1}$  ( $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $\theta$  – половина кута розсіяння,  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання). При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою або меншою, ніж у матриці щільністю, або мікропустот) з характеристичними розмірами (оцінюваними як  $2\pi/q$ ) від 2 до 280 нм. Попередня обробка кривих МКР проводилася з використанням комплексу програм FFSAXS [40]. При цьому використовувалися процедури видалення паразитного розсіяння камерою і матеріалом вікон кювети, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.



## Використання водню

Для моделювання профілів кривих МКР використовували метод глобальних уніфікованих експоненціально-ступеневих функцій, розроблений G. Beaucage [41-43]. Цей метод дозволяє проводити ефективну діагностику наносистем різного типу шляхом моделювання розсіяння багаторівневими фрактальними структурами [44, 45]. У результаті підгонки модельних кривих до експериментальних можна визначати такі структурні параметри, як тип фрактальних агрегатів (масові або поверхневі), фрактальна розмірність, розміри агрегатів і число первинних частинок нижчого рівня у фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня. Рівняння, що описує довільне число взаємозв'язаних структурних рівнів, має вигляд [41]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n (G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g_{(i+1)}}^2 / 3) \times \left\{ \left[ \operatorname{erf}(q R_{g_i} / 6^{1/2}) \right]^3 / q \right\}^{-P_i} )$$

де  $G_i$  – коефіцієнт при співвідношенні Гінье для  $i$ -го рівня;  $B_i$  – коефіцієнт при члені Порода для ступеневої залежності логарифма інтенсивності від логарифму хвильового вектора;  $P_i$  – експонента, що визначає фрактальну розмірність агрегатів  $i$ -го рівня (для поверхневих фракталів  $3 < P_i < 4$ , для масових фракталів  $1 < P_i < 3$ ). Фрактальна розмірність масового фрактала  $D_m = P_i$ , а фрактальна розмірність поверхневого фрактала  $D_s = 6 - P_i$ ;  $R_g$  – радіус обертання фрактального агрегату  $i$ -го рівня.

Визначення вмісту функціональних груп проводили за методикою Боема [46].

Міцність по МІС визнаалась ваговим методом на спеціальному приладі [47]. Граничні адсорбційні місткості поглинання йоду та метиленового голубого визначали за стандартними методиками [47].

### Результати досліджень та їх обговорення

В якості носіїв електрокаталізаторів були розроблені два наноструктурованих вуглецевих матеріала: нанопоруватий вуглецевий матеріал (НВМ) одержаний методом темплатного синтезу та активований антрацит марки АУА з оптимізованою поруватою структурою (АА).

При одержанні НВМ методом темплатного синтезу [48, 49] в якості шаблону використовувався силікагель “Silica gel 60” (Fluka, cat. № 60752). Його дисперсний склад знаходився в межах 230-400 mesh ASTM (0,04-0,063 мм). Силікагель попередньо прожарювався на повітрі 3 години при температурі 500 °С. Насипна вага силікагелю-шаблону складала 0,52 г/см<sup>3</sup>, а питома поверхня, що була визначена за низькотемпературною десорбцією азоту, становила 360 м<sup>2</sup>/г.

## Використання водню

Наважка прожареного силікагелю вносилась в вакуумний реактор, туди ж додавався заздалегідь перегнаний фурфуроловий спирт. Насичення пор силікагелю фурфуроловим спиртом проводилось при 20 °С у вакуумі. Отриманий продукт фільтрувався і промивався свіжо перегнаним мезитиленом. Промитий і насичений фурфуроловим спиртом силікагель знову вносився у вакуумний реактор. Зразок спочатку прогрівався у вакуумі при 80 °С протягом 8 годин для забезпечення полімеризації фурфуролового спирту в порах силікагелю. Потім температура в печі підіймалась до 150 °С і витримувалась протягом 8-ми годин для забезпечення надійного зшивання полімеру всередині пор силікагелю – шаблону. Далі композит силікагелю з полімером переносився в кварцову піч, яка продувалась аргоном, і температура в печі підвищувалась зі швидкістю 5 град/ хв до 700-750 °С з метою карбонізації органічного полімерного матеріалу. З отриманого силікатно-вуглецевого нанокompозиту видалявся силікатний каркас обробкою водним розчином фтористоводневої кислоти на струшуючому апараті з наступною промивкою дистильованою водою до нейтральної реакції і висушуванням при 50 °С.

В результаті був одержаний вуглецевий адсорбент з насипною вагою 0,21-0,23 г/см<sup>3</sup> і питомою поверхнею біля 1100-1500 м<sup>2</sup>/г. Кількість груп кислотного характеру на його поверхні складала приблизно 0,80 ммоль/г, що відповідає їх концентрації приблизно 0,5-0,6 мкмоль/м<sup>2</sup>. Групи основного характеру в зразку були повністю відсутні. Тобто, в процесі розчинення силікатного шаблону фтористоводневою кислотою одночасно відбувалося окислення вуглецевого адсорбенту-репліки. У спектрах термодесорбції з поверхні вуглецевого адсорбенту-репліки сліди десорбції сполук фтору мас-спектрометричним методом не зафіксовані. Це доводить, що групи кислотного характеру відносяться виключно до вуглецевої поверхні сорбенту-репліки.

В таблиці 1 представлені параметри поруваної структури досліджуваних зразків з даних по адсорбції азоту, а також граничні значення адсорбції парів води і бензолу.

Таблиця 1. Структурно-адсорбційні властивості вихідного силікагелю та вуглецевої репліки (НВМ)

Зразок	Насипна щільність, г/см <sup>3</sup>	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Загальний об'єм пор, см <sup>3</sup> /г	Об'єм мікропор, см <sup>3</sup> /г	Адсорбційна ємність, см <sup>3</sup> /г	
					H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Силікагель	0,52	330	0,69	0,01	0,52	0,78
Вуглецева репліка (НВМ)	0,20	1120	1,77	0,07	0,33	2,12

## Використання водню

Як видно з таб. 1 питома поверхня та об'єм пор по азоту і бензолу вуглецевої репліки приблизно втричі перевищує відповідні показники силікатного шаблону. Розподіл розміру пор, розрахований з ізотерми адсорбції та десорбції азоту методом ВН складає приблизно 5,5 нм.

З використанням методів ширококутової та малокутової рентгенівської дифрактометрії досліджено особливості трансформації структури і нанопоруватості матеріалів в процесі отримання НВМ в ієрархічній послідовності: вихідний силікагель (СГ) – силікатно-полімерний нанокомпозит (СГ+ПФС) – силікатно-вуглецевий нанокомпозит (СГ+КПФС) – вуглецева репліка (НВМ) [50]. Дифрактограми ШКР усіх досліджених матеріалів: вихідного силікагеля, поліфурфурилового спирту (ПФС), карбонізату поліфурфурилового спирту (КПФС), органо-неорганічних нанокомпозитів на їх основі (СГ+ПФС і СГ+КПФС) і кінцевого вуглецевого наноматеріалу (НВМ), - проявляють в дослідженій області кутів одиничний дифузний максимум, що свідчить про аморфний характер структури всіх наведених матеріалів.

В табл. 2 наведені результати моделювання кривих МКР з використанням тричленного уніфікованого рівняння [41].

**Таблиця 2. Структурні параметри, отримані підгонкою уніфікованими функціями кривих МКР досліджуваних зразків**

Зразок	Рівень	Тип фрактального агрегату	s	D	$R_g$ , нм	$d_s$ , нм
СГ	1	S	4	2	2,7	7,0
	2	N	0,2	-	-	-
	3	S	3,3	2,7	-	-
ПФС	немає	N	немає	-	-	-
КПФС	немає	N	немає	-	-	-
СГ+ПФС	1	S	4	2	4,0	10,3
	2	N	0,9	-	-	-
	3	S	3,3	2,7	-	-
СГ+КПФС	1	S	4	2	5,0	12,9
	2	N	0,9	-	-	-
	3	S	4	2	-	-
НВМ	1	S	3,2	2,8	2,2	5,7
	2	M	1,8	1,8	11,0	28,4
	3	S	3,2	2,8	-	-

\*Тип фракталу (M – масовий фрактал, S – поверхневий фрактал, N – ділянка нефрактальної поведінки); s – нахил скейлінгової ділянки кривої МКР, наведеної в подвійних логарифмічних координатах; D – значення відповідної фрактальної розмірності;  $R_g$  – радіус оберту фрактального агрегату;  $d_s = R_g \cdot 2,58$ .

## Використання водню

Як видно з табл. 2 первинним елементом структури НВМ є поверхневі фрактали з діаметром 5,7 нм. Очевидно, що вони є нанопорами, сформованими на основі видалених первинних наночастинок силікагелю. Невелике зменшення їх діаметру в порівнянні з середнім діаметром частинок силікагелю, рівного 7 нм, скоріш за все, є наслідком їх часткового колапсу в процесі розчинення та видалення кремнезему і подальшої сушки нанопоруватого матеріалу. Нахил другої ділянки кривої малокутового розсіяння рентгенівського променя НВМ рівний 1,8 і свідчить про наявність на другому структурному рівні масово-фрактальних агрегатів з діаметром 28 нм і фрактальною розмірністю 1,8. Таке зниження значення фрактальної розмірності відображає, що має місце “розпушування” відповідних фрактальних утворень, яке супроводжується зменшенням середнього числа поверхнево-фрактальних агрегатів першого рівня, що входять в масовий фрактал другого рівня. Представлені дані дозволяють припустити, що агрегація поверхневих фракталів першого рівня (нанопор) не є повною копією агрегації первинних наночастинок силікагелю, які утворюють агрегати, що складаються із слабо зв’язаних між собою частинок.

Після вимивання матеріалу первинних наночастинок силікагелю об’єм, що вони займають, перетворюється в нанопори, які також є поверхневими фракталами, але, на відміну від суттєво гладких первинних часточок, характеризуються шорсткою розвиненою поверхнею. Такі фрактали є репліками відповідних наночастинок силікагелю і зберігають особливості просторового розподілу вихідного силікагелю в об’ємі гібридного органо-неорганічного нанокompозиту (рис. 1а).

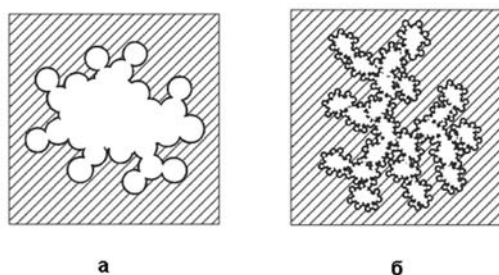


Рис. 1. Схематичне зображення структури первинної наночастки (нанопори) і утвореного нанопорами масово-фрактального агрегату в матеріалі (а і б відповідно)

Проте, процес вимивання неорганічних наночасток і подальшої сушки матеріалу призводить до помітного зменшення діаметру первинних нанопор внаслідок деформації їх внутрішньої поверхні і до виникнення мікротріщин, що зв’язують сусідні первинні нанопори. Внаслідок цього із слабо агрегованих утворень, які формували силікатні частинки в вихідному силікагелі і в органо-неорганічних нанокompозитах на його

## ***Використання водню***

основі, утворюються масово-фрактальні агрегати (розгалужені утворення), що складаються з нанопор, зв'язаних між собою системою мікротріщин.

Таким чином, первинні наночастинки силікагелю є поверхневими фракталами з діаметром близько 7 нм і утворюють агрегати нефрактального типу. В результаті розчинення і видалення неорганічної силікатної фази з органо-неорганічного нанокompозиту на базі первинних часток силікагелю формуються первинні нанопори, що являють собою поверхнево-фрактальні агрегати з шорсткою внутрішньою поверхнею. Така розвинена поверхня первинних нанопор, а також поруватість об'єму матричного карбонізованого матеріалу суттєво збільшують питому поверхню вуглецевої репліки в порівнянні з такою для силікагелю-шаблону. Вплив сил поверхневого натягу в процесі формування вуглецевої репліки призводить, крім підвищення шорсткуватості внутрішньої поверхні первинних нанопор, до зменшення їх діаметру в порівнянні з діаметром часток силікагелю, та до виникнення мікротріщин, які зв'язують первинні поверхневі фрактали (нанопори) в розгалужені масово-фрактальні агрегати, діаметр яких складає близько 28 нм (рис. 1б).

Результати тестування електрокаталізаторів, приготовлених на основі НВМ, в деяких застосуваннях показали недостатню механічну міцність цих носіїв. Тому були проведені роботи по ущільненню вуглецевого каркасу НВМ, одержаних темплатним методом. З метою ущільнення структури зразка НВМ проводили додаткову обробку його внутрішнього поруватого простору. При отриманні вуглецевої репліки темплатним методом після стадії утворення силікатно-вуглецевого композиту проводили повторне насичення отриманого композиту фурфуроловим спиртом.

Зразок силікатно-вуглецевого композиту (К1) засипали в реакційну ампулу, під'єднували до вакуумної системи та відкачували до припинення виділення газів з об'єму зразка. Після цього в систему, яка знаходилася під вакуумом, через вакуумний шланг за допомогою шприцу вводили фурфуроловий спирт у розрахунку спирт - силікатно-вуглецевий композит 2:1 за об'ємом. Для прискорення процесу полімеризації фурфуроловий спирт попередньо змішували з 1 % (мас.) щавлевої кислоти. Знов відкачували систему до закінчення виділення газів з суспензії. Потім суспензію видаляли з-під вакууму та промивали свіжоперегнаним мезитиленом на фільтрі Шота до сипучого стану. Отриманий зразок залишали висувуватися при  $T = 50-60$  °C протягом 12 годин у сушильній шафі. Далі зразок знову засипали в реакційну ампулу, під'єднували до вакууму та прогрівали при  $T = 80$  °C протягом 7 годин. Після цього підіймали температуру до 150 °C та витримували зразок під вакуумом ще протягом 7 годин для надійного зшивання полімеру в порах матеріалу. Далі отриманий зразок переносили в кварцовий реактор та витримували в атмосфері аргону при  $T = 700$  °C

## Використання водню

протягом 3 годин. Швидкість підйому температури становила 5 град/хв. Для отриманого силікатно-вуглецевого композиту (K2) визначали деякі фізико-хімічні показники (табл. 3). Далі зразок охолоджували до кімнатної температури, заливали розчином 40 % фтористоводневої кислоти та витримували у такому стані протягом 3 діб для повного видалення залишків силікату. Отриманий матеріал НВМ 1 промивали до нейтральної реакції промивних вод, а потім висушували в сушильній шафі при  $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Таблиця 3. Фізико-хімічні властивості силікатно-вуглецевих композитів та ущільнених реплік

Зразок	Питома поверхня $S_{\text{ВЕТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Загальний об'єм пор $V_o$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Об'єм мікропор $V_{\text{мікро}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Насипна щільність $\gamma_{\text{нас}}$ , $\text{г}/\text{см}^3$
SG-60	325	0,69	0,01	0,52
K1	310	0,53	0,03	0,57
K2	250	0,42	0,01	0,63
K3	210	0,35	0	0,70
НВМ	1150	1,78	0,07	0,19
НВМ 1	870	1,45	0	0,20
НВМ 2	850	1,30	0	0,22

Таким же чином одержували K3 подальшим донасиченням фурфуріловим спиртом зразка K2. Після видалення розчином фтористоводневої кислоти залишків силікатного каркасу одержували кінцевий вуглецевий матеріал НВМ 2.

Як видно з даних табл. 3 при донасиченні карбонізацій вуглецево-силікатних композитів фурфуріловим спиртом зменшується загальний об'єм пор та питома поверхня і карбонізацій, і готових НВМ. Але зменшення загального об'єму пор більш суттєве, особливо в готових НВМ, ніж зменшення питомої поверхні. При ущільненні карбонізату зменшується і вміст мікропор. Після другого донасичення в репліці НВМ 2 мікропори практично відсутні. Це дуже важливо для носіїв каталізаторів, які в подальшому модифікуються методом просочування розчинами каталітично активних сполук з огляду економії дорогих матеріалів, зокрема, благородних металів. Осаджені в мікропорах каталітично активні сполуки малоефективні в використанні.

## Використання водню

Дослідження структурно-адсорбційних характеристик ущільнених НВМ виявили суттєві зміни цих характеристик при донасиченні карбонізаці фурфуріловим спиртом. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту наведено на рис. 2, розподіл пор за розмірами, розрахований з цих ізотерм за допомогою методу ВДН, практично однаковий і становить приблизно 5,5 нм.

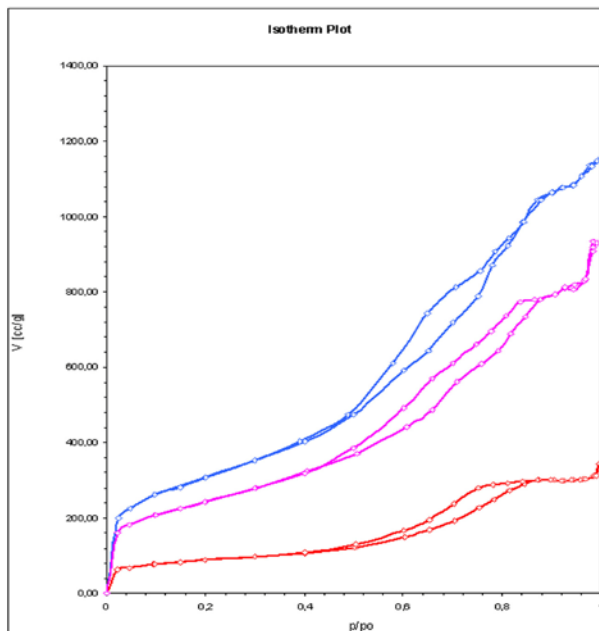


Рис. 2. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту: НВМ, НВМ 1, НВМ 2

Як видно з рис. 2, по мірі ущільнення вуглецевого каркасу карбонізацією петля гістерезису (НВМ 2) більше наближається до класичного вигляду, характерного для нанопоруватих (мезопоруватих) адсорбентів.

Таким чином, ущільнення вуглецевого каркасу НВМ карбонізацією при деякому зменшенні загального об'єму пор та питомої поверхні призводить до практично повної ліквідації мікропор та збільшенню механічної міцності матеріалу. Це дуже важливо для використання НВМ в якості носіїв каталізаторів з огляду економії дорогих матеріалів, зокрема, благородних металів.

Активованій антрацит марки АУА, одержаний за ТУ 88 УССР 264-29-90 (розробник ТУ -ІБОНХ НАН України), був відібраний з дослідних партій і додатково оброблений з метою одержання ефективного носія електрокаталізаторів. Антрацит є різновидом кам'яного вугілля з високим ступенем метаморфізму. Завдяки цьому він містить невелику кількість летких сполук і його активація не потребує проміжної стадії карбонізації – дуже шкідливої для екології. Тобто виробництво активованого антрациту екологічно безпечно на відміну від виробництва більшості вуглецевих матеріалів.

Активація антрациту проводиться в печах киплячого шару водяною парою у суміші з продуктами згоряння природного газу при температурі 850-950 °С. У процесі

## Використання водню

активації дробленого антрациту парогазовою сумішшю в печах киплячого шару поступово формується порувата структура активного вугілля, характеристики якої визначаються ступенем активації. В таблиці 4 наведені характеристики активованого антрациту різного ступеня активації, причому зі зростанням номеру зразка зростає ступінь активації і змінюються адсорбційні характеристики продукту.

Таблиця 4. Характеристики АА різного ступеня активації

Зразок	Насипна щільність $\gamma_n$ , г/см <sup>3</sup>	Бензолна проба, °С	Активність по йоду, %	Сорбційна ємність за бензолом $W_s$ , см <sup>3</sup> /г	Міцність при стиранні (MIC), %
1	0,86	2,0	28	0,17	90
2	0,80	2,5	36	0,23	90
3	0,76	2,7	51	0,28	90
4	0,68	3,1	72	0,33	90
5	0,60	4,0	90	0,42	90
6	0,40	3,4	92	0,46	77

З таблиці 4 видно, що при зростанні обгару вугілля при досягненні насипної щільності 0,40 г/см<sup>3</sup> спостерігається помітне зниження характеристик міцності зерен адсорбенту. При цьому адсорбційна активність активованого антрациту за йодом підвищується незначно.

З метою одержання вуглецевих матеріалів з великим вмістом нанопор була вдосконалена технологія одержання активного антрациту [51]. Зокрема, були проведені дослідження по оптимізації параметрів поруватого простору одержаних адсорбентів при повторній активації антрациту. Експерименти проводились на лабораторній печі киплячого шару. З ряду зразків для процесу наступної активації було вибрано зразок з насипною щільністю 0,67 г/см<sup>3</sup>, попередньо проактивований в промислових умовах. Зразок відрізнявся достатньо високими показниками по адсорбції ряду речовин органічного та неорганічного походження. Наступна активація дозволила значно покращити ці характеристики.

Для формування поруватої структури активованого антрациту зразок обробляли розчином пороутворювача, після цього сушили та вносили в піч киплячого шару. Було проведено дві серії експериментів: витримка в печі 30 хв з варіюванням температури активації від 650 до 850 °С і витримка 45 хв при температурах 700 - 850 °С. Для отриманих зразків визначали: насипну щільність, йодне число, ємність відносно парів бензолу, адсорбційну здатність по метиленовому голубому.



## Використання водню

Дані досліджень показали (таб. 5), що з підвищенням температури активації при часі активації 30 хв адсорбційні характеристики відносно бензолу та йоду мали екстремальний характер. Знайдено, що найбільш розвинута мікропоруватість формується в зразках з насипною щільністю 0,52-0,56 г/см<sup>3</sup> і активацією при температурі 700 - 750 °С. Зі значним збільшенням ступеню активації ці характеристики дещо погіршуються через переактивацію зразків. Сорбційні характеристики по метиленовому голубому зростали до обробки при 850 °С, тобто кількість мезопор зразка продовжувала зростати.

Таблиця 5. Параметри двостадійного процесу активації і характеристики зразків АА

Зразок	Час активації, хв	Температура, °С	Насипна щільність $\gamma_n$ , г/см <sup>3</sup>	Активність по йоду, %	Сорбційна ємність за бензолом $W_s$ , см <sup>3</sup> /г	Сорбційна ємність за метиленовим голубим, мг/г
1	30	650	0,62-0,64	77	0,48	260-270
2	30	700	0,58-0,60	83	0,48	320-330
3	30	750	0,52-0,54	80	0,56	300-310
4	30	800	0,52	79	0,52	320-330
5	30	850	0,49-0,50	71	0,49	350-360
6	45	700	0,58	69	0,44	340-350
7	45	750	0,52	64	0,46	300-320
8	45	800	0,46	66	0,44	280-290
9	45	850	0,40	64	0,42	260-270

При зростанні часу активації до 45 хв характер оптимальних залежностей для сорбції йоду і бензолу зберігається, але абсолютні значення були нижчими, що також свідчить про процеси переактивації зразків. Сорбційна ж здатність по метиленовому голубому з підвищенням температури трохи знижувалась. Проведені дослідження показали, що застосовуючи метод двостадійної активації, вдається сформувати структуру адсорбенту з підвищеним вмістом нанопор, що дуже важливо для одержання носіїв електрокаталізаторів.

Процес формування нанокластерів всередині нанопор вуглецевого носія був ретельно вивчений адсорбційним методом в поєднанні з методами малокутового розсіяння рентгенівського випромінювання на прикладі одержання Ni/НВМ електрокаталізаторів. Розподіл пор за розмірами НВМ з нанесеними нанокластерами нікелю при різному вмісті металу на носії з даних по адсорбції-десорбції азоту представлено на рис. 3. Параметри поруватої структури представлено в таблиці 6.

## Використання водню

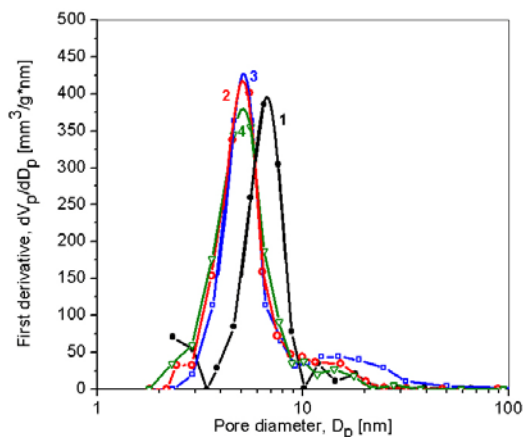


Рис 3. Розподіл пор за розмірами НВМ з нанесеними нанокластерами Ni: 1 – вихідний НВМ; 2 – 1,25% Ni/НВМ; 3 – 2,5% Ni/НВМ; 4 – 5,0% Ni/НВМ

Таблиця 6. Порувата структура НВМ з нанесеними нанокластерами Ni

Параметри кривих розсіяння								
Зразок	Рівень фрактальної агрегації	Тип фрактальної агрегації <sup>1</sup>	$s^2$	$D^3$	$R_g$ , <sup>4</sup> нм	$d_s$ , <sup>5</sup> нм	$D_p$ , нм	$S_{ВЕТ}$ , м <sup>2</sup> /г
НВМ	1	S	3,2	2,8	2,2	5,7	6,7	1120
	2	M	1,8	1,8	11,0	28,4		
	3	S	3,2	2,8	> 200	> 520		
НВМ+1,25% Ni	1	S	3,4	2,6	2,3	5,9	5,1	990
	2	M	2,7	2,7	> 200	> 520		
НВМ+2,5% Ni	1	M	2,1	2,1	5,0	12,9	5,1	1060
	2	S	3,5	2,5	> 200	> 520		
НВМ+5,0% Ni	1	M	2,7	2,7	2,7	7,0	4,8	900
	2	S	3,2	2,8	> 200	> 520		

<sup>1</sup> Тип фрактальної агрегації: М – масовий фрактал, S – поверхневий фрактал.

<sup>2</sup> $s^2$  – нахил прямолінійної ділянки в координатах log-log; <sup>3</sup> $D^3$  – фрактальна розмірність; <sup>4</sup> $R_g$ , – радіус обертання; <sup>5</sup> $d_s$ , =  $R_g \cdot 2,58$ , середній діаметр агрегатів відповідного рівня,  $S_{ВЕТ}$  – питома поверхня по ВЕТ;  $D_p$  – діаметр пор.

З рис. 3 видно, що ефективний діаметр пор НВМ зменшується приблизно на 1,6 нм після нанесення на поверхню нікелю, причому, цей розмір мало залежить від концентрації нікелю. Хоча, зі збільшенням вмісту нікелю має тенденцію до деякого зменшення свого значення. Тобто, ефективна товщина нанокластерів нікелю на вуглецевій поверхні дорівнює приблизно 0,8 нм.

Більш інформативними по структурі НВМ з нанесеними нанокластерами Ni є дані розсіяння рентгенівського випромінювання. На рис. 4 наведені нормалізовані до абсолютних значень профілі кривих розсіяння досліджених зразків в подвійних логарифмічних координатах  $\log(I) - \log(q)$ . Результати моделювання отриманих кривих наведені в таблиці 6.

## Використання водню

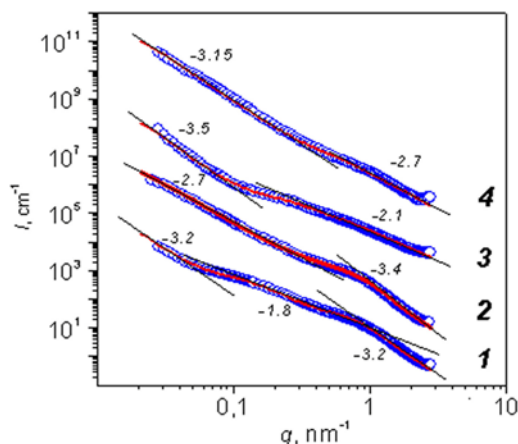


Рис. 4. Нормалізовані до абсолютних значень криві розсіяння в координатах  $\log(I) - \log(q)$ : 1 – вихідний НВМ; 2 – 1,25% Ni/НВМ; 3 – 2,5% Ni/НВМ; 4 – 5,0% Ni/НВМ

Видно, що на кривій розсіяння вихідної вуглецевої репліки (крива 1, рис. 4) спостерігається три прямолінійні ділянки, які відповідають трьом рівням фрактальної агрегації матеріалу. Перша прямолінійна ділянка свідчить про наявність в матеріалі первинних частинок (пор) з діаметром близько 6 нм з шорсткуватою внутрішньою поверхнею. Друга прямолінійна ділянка свідчить про наявність масово-фрактальних агрегатів з розмірами близько 30 нм (табл. 6). Розмір агрегатів третього рівня не можливо було визначити через обмежені можливості методу реєстрації (більш 520 нм).

Введення в такий матеріал мінімальної кількості Ni (1,25%) призводить до значної зміни відміченого вище характеру просторової агрегації. Крива розсіяння (крива 2, рис.4) має дві прямолінійні ділянки, але їх нахил подібний нахилу в вихідній репліці. Фрактальні утворення першого рівня практично зберігають свої розміри, але сформовані ними масово-фрактальні агрегати другого рівня значно зростають та виходять за межі інформації, що використовується рентгенівською камерою (> 500 нм). При аналізі даних особливостей треба враховувати той факт, що інтенсивність рентгенівського випромінювання речовиною приблизно пропорційна квадрату його електронної щільності, а характеристики останньої для Ni та C різняться більш ніж на порядок величини. Тому, розсіяння, яке ми спостерігаємо, практично повністю відповідає розсіянню матеріалом нікелевої фази.

Зростання вмісту Ni до 2,5% (крива 3, рис. 4) радикальним чином змінює характер просторового розташування часточок нікелю. Первинними елементами структури у цьому випадку є масово-фрактальні (дендритоподібні) агрегати. Їх розміри майже в три рази перевищують розміри нанопор вуглецевої матриці. Можна припустити, що такі агрегати починають формуватися в межах окремих нанопор та простираються в межах першої координаційної сфери, тобто в ближні сусідні

## Використання водню

нанопори. Очевидно, що вони представляють доволі ажурні утворення оскільки в протилежному випадку їх розміри не перевищували б розміри, що обмежені внутрішнім простором окремих нанопор. Такі дендритоподібні утворення випадковим чином розподілені в просторі матеріалу та формують на більш високому масштабному рівні агрегати типу поверхневих фракталів.

При подальшому підвищенні вмісту Ni до 5% (крива 4, рис. 4) масово-фрактальні агрегати першого рівня стають більш щільними, чим у попередньому випадку, вони формуються практично у всіх нанопорах матеріалу, тому їх розміри близькі до розмірів нанопор (трохи перевищують їх тому, що, очевидно, периферичні ділянки дендритних агрегатів першого рівня простираються в проміжки між сусідніми порами), а характер просторового розподілу майже ідентичний, як у вихідної репліки.

Синтезовані НВМ з нанесеними нанокластерами нікелю були протестовані в реакціях каталітичного відновлення гідратованих протонів за методикою [52] та гідро крекінгу ізопропил бензолу в мембранному реакторі за методикою [53]. В результаті проведених досліджень [54, 55] встановлено, що дендритоподібна структура нанокластерів Ni (яка відповідає концентрації 2,5% Ni на вуглецевому носії) показує максимум каталітичної активності в обох досліджених реакціях. Тобто при утворенні всередині носія каталізатора розгалуженої дендритоподібної структури нанокластерів металів спостерігається максимальна їх каталітична активність.

Серія електрокаталізаторів на основі активованого антрациту, структурно-адсорбційні характеристики яких наведені в таблиці 7, була протестована в низькотемпературній паливній комірці у відділі № 14 ІБОНХ НАН України під керівництвом к.х.н. Є.В. Полункіна.

**Таблиця 7. Структурно-адсорбційні властивості вихідного активованого антрациту (AA) та метал-вуглецевих каталізаторів на його основі, а також Pd/C (Aldrich)**

Зразок	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Загальний об'єм пор, см <sup>3</sup> /г	Об'єм мікропор, см <sup>3</sup> /г	Адсорбційна ємність за C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , см <sup>3</sup> /г
AA	1045	0,66	0,15	0,68
1,0% Ni/AA	990	0,64	0,04	0,74
2,0% Ni/AA	1140	0,75	0	0,72
2,5% Ni/AA	1170	0,76	0,06	0,61
3,0% Ni/AA	1020	0,60	0,11	0,69
2,5% Pd/AA	900	0,53	0,08	0,52
5,0% Pd/AA	1250	0,66	0,10	0,65
2,5% Cu/AA	1140	0,80	0	0,65

## Використання водню

2,5% Cu/AA	780	0,54	0	0,64
2,5% Ag/AA	1140	0,69	0,08	0,69
5,0% Ag/AA	950	0,65	0,11	0,73
3,0% Pd/C(Aldrich)	630	0,58	0,19	—

Паливна комірка складалась з двох симетричних камер, однакових за розміром, розділених між собою протонопровідною мембраною Nafion 117. Насипні електрокаталізатори розміщувались в анодній камері паливної комірки. В якості електроліту використовували розчини NaCl в дистильованій воді, концентрацією 3 г/дм<sup>3</sup>. Електроди були виготовлені з графіту площею 1,28 см<sup>2</sup> з мідними відводами. Електрична частина вимірювального блоку складалась з мультиметра UNI-T UT70B, приєднаного до ПК, та вимірювальних резисторів різних опорів. Водень та кисень до камер паливної комірки підводились з балонів зі стисненими газами. Вимірювання проводилися при кімнатній температурі паливної комірки. Вольт-амперна залежність роботи паливної комірки з новоствореними каталізаторами здійснювалась у діапазоні опорів 0-10000 Ом, починаючи з найвищого. Одержані вольт-амперні характеристики паливної комірки наведені на рис. 5.

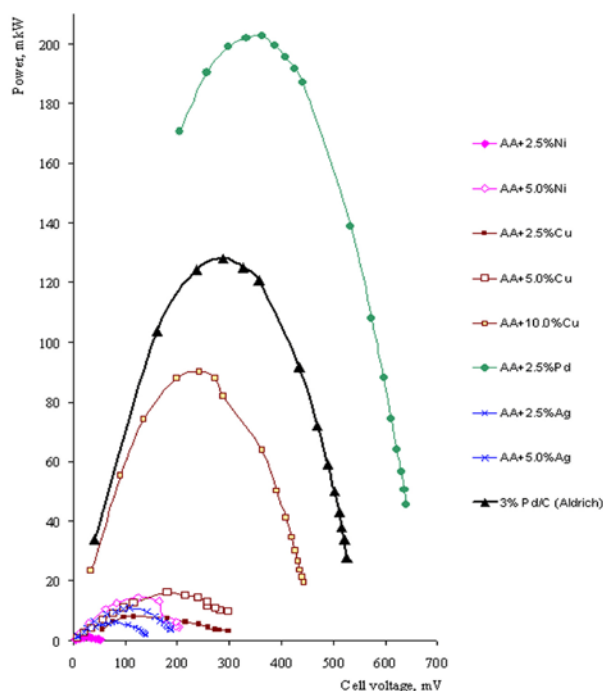


Рис. 5. Зміна потужності паливної комірки від її потенціалу для різних каталізаторів

Встановлено, що величина потужності паливної комірки при використанні зразку AA+2,5%Pd вдвічі вища, ніж для 3,0%Pd/C (Aldrich). У той же час використання

## Використання водню

зразку AA+5,0%Cu дозволило досягнути потужності в 1,4 рази нижчої, ніж для 3,0%Pd/C (Aldrich), але за умов використання більш дешевого металу.

Електрокаталізатор 2,0%Ni/AA був протестований в середньотемпературній паливній комірці у відділі № 26 ІБОНХ НАН України під керівництвом к.х.н. В.А. Бортишевського. Паливна комірка складалась з двох симетричних камер, розділених між собою оксидною протонопровідною мембраною, товщиною 1мм. Насипні електрокаталізатори розміщувались в анодній камері паливної комірки, куди під тиском 8,0 МПа подавався зволожений водень. Електрична частина вимірювального блоку складалась з мультиметра В7Е-42. Вимірювання проводилися в діапазоні температур 25-275°C з активним навантаженням 1,12 кОм. Характеристики зміни потенціалу паливної комірки від температури наведені на рис. 6.

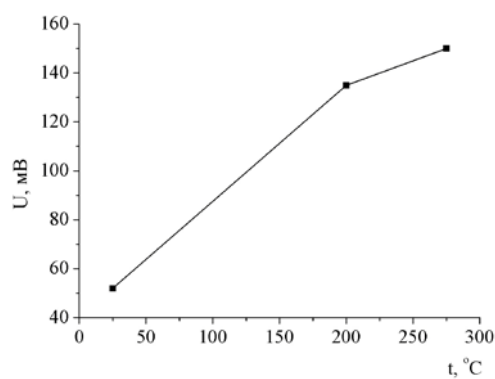


Рис. 6. Залежність зміни потенціалу паливної комірки від температури при тиску 8,0 МПа

Як видно з рисунка, при температурі 275°C був досягнутий досить високий потенціал паливної комірки 150 мВ.

Вихідний активований антрацит був також успішно протестований в якості електрода суперконденсаторів. Згідно даних імпедансних та потенціодинамічних досліджень встановлено, що його питома ємкість досягала 120 ф/г при високих значеннях інших показників [56].

\* \* \*

В якості носіїв електрокаталізаторів створені два нових наноструктурованих вуглецевих матеріали: нанопоруватий вуглецевий матеріал, одержаний темплатним синтезом, та активований антрацит марки АУА з оптимізованою нанопоруватою структурою. Розроблені та оптимізовані методи формування нанокластерів каталітично активних металів нікелю, паладію, срібла та міді на вуглецевій поверхні.

## ***Використання водню***

За допомогою оригінальної методики діагностики структури поруватого простору нанопоруватих матеріалів адсорбційним методом в поєднанні з методами малокутового розсіяння рентгенівського випромінювання досліджені особливості трансформації структури і поруватості матеріалів в процесі отримання електрокаталізаторів в ієрархічній послідовності: вихідний силікат - силікатно-полімерний нанокомпозит - силікатно-вуглецевий нанокомпозит - нановуглецевий матеріал - електрокаталізатор. Встановлено, що нанопори одержаних матеріалів мають діаметр приблизно 6 нм і розгалужені в масово-фрактальні агрегати діаметром приблизно 28 нм. Ефективна товщина нанокластерів металів на вуглецевій поверхні дорівнює приблизно 0,8 нм.

Виявлено, що при певній концентрації металу на поверхні носія всередині його нанопоруватого простору утворюються масово-фрактальні (дендритоподібні) агрегати, які в такому стані і проявляють підвищену питому каталітичну активність, зокрема в реакціях каталітичного відновлення гідратованих протонів та гідрокрекінгу. Це може бути дуже перспективним напрямком в зменшенні вмісту активних металів на носіях з метою їх економії.

Тестування новостворених електрокаталізаторів на основі активованого антрациту з оптимізованою нанопоруватою структурою в анодній зоні низькотемпературної паливної комірки в реакції окиснення водню киснем повітря виявили високу перспективність контактів Pd/AA та Cu/AA. Так потужність паливної комірки з 2,5%Pd/AA виявилась приблизно на 50% вищою, а 10%Cu/AA всього на 30% нижчою за комерційний каталізатор 3%Pd/C фірми Aldrich.

Випробування достатньо доступного електрокаталізатора 2,0%Ni/AA в анодній зоні середньотемпературної паливної комірки при 275 °C та тиску 8,0 МПа при нарузці в 1,12 кОм показали досить високу перспективність його використання.

Одержані високі показники потужності паливних комірок з новоствореними електрокаталізаторами свідчать про перспективність подальшої їх оптимізації в напрямку ефективних заміників благородних металів в компонентах низько- та середньотемпературних паливних комірок.

Особливо привабливими є результати розробок електрокаталізаторів та суперконденсаторів на основі активованого антрациту з оптимізованою поруватою структурою, які можна досить швидко впровадити у широкомасштабне виробництво, враховуючи доступність вітчизняної сировини.

### **Перелік посилань**

1. Winter M, Brodd R.J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem Rev* 2004;104:4245-4270.
2. Dicks A.L. The role of carbon in fuel cells. *J Power Sources* 2006;156:128-141.
3. Guilminot E, Gavillon R, Chatenet M and et.al New nanostructured carbons based on porous cellulose: Elaboration, pyrolysis and use as platinum nanoparticles substrate for oxygen reduction electrocatalysis. *J Power Sources* 2008;185:717-726.
4. Liu Z, Gan L.M, Hong L and et.al Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2005;139:73-78.
5. Zhong C.-J, Luo J, Fang B. Nanostructured catalysts in fuel cells. *Nanotechnology* 2010;21:1-20.
6. Guhaa A, Zawodzinski T.A.Jr, Schiraldi D.A. Influence of carbon support microstructure on the polarization behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell membrane electrode assemblies. *J Power Sources* 2010;195: 5167-5175.
7. Kim H.-T, Lee J.-K, Kim J. Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell. *J Power Sources* 2008;180:191-194.
8. Guilminot E, Fischer F, Chatenet M and et.al. Use of cellulose-based carbon aerogels as catalyst support for PEM fuel cell electrodes: Electrochemical characterization. *J Power Sources* 2007;166:104-111.
9. Joo J.B, Kim P, Kim W and et.al. Preparation and application of mesocellular carbon foams to catalyst support in methanol electro-oxidation. *Catalysis Today* 2008;131:219-225.
10. Arbizzani C, Beninati S, Manferrari E and et.al. Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes. *J Power Sources* 2007;172:578-586.
11. Yuan D, Xu Ch, Liu Y and et.al. Synthesis of coin-like hollow carbon and performance as Pd catalyst support for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications* 2007;9:2473-2478.
12. Коровин Н.В Топливные элементы и электрохимические энергоустановки: состояние развития и проблемы. *Альтернативная энергетика и экология* 2004;18:8-14.
13. Антропов Л.И Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа; 1975. 568 с.
14. Tang Zh, Poh Ch.K, Lee K.K. and et.al. Enhanced catalytic properties from platinum nanodots covered carbon nanotubes for proton-exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2010;195:155-159.



15. Kim H.T, Lee J.K, Kim J. Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell. *J Power Sources* 2008;180:191-194.
16. Ператонер С, Джанджери М, Ланцафаме П и др. Наноструктурированные электрокаталитические материалы Pt-C для топливных элементов и конверсии CO<sub>2</sub>. *Электрохимия* 2007;48:936-945.
17. Yang B, Fu Y.Z, Manthiram A Operation of thin self-humidifying membranes in proton exchange membrane fuel cells with dry H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *J Pow. Sour.* 2005;139:170-175.
18. Berg P, Promislow K, Pierre J.St and et.al. Water magnetism in PEM fuel cells. *J Electrochem. Soc.* 2004;151:A341-A353.
19. Герасимова Е.В, Володин А.А, Архангельский И.В и др. Платина-наноуглеродные электрокатализаторы для водородно-воздушных топливных элементов. *Альтернативная энергетика и экология.* 2007;51:92-96.
20. Коваленко Г.А, Рудина Н.А, Перминова Л.В и др. Приготовление и исследование нанопористых углеродных носителей на катализаторе Ni/Сибунит. *Кинетика и катализ* 2009;50:618-626.
21. Коваленко Г.А, Комова О.В, Чуенко Т.В и др. Приготовление и исследование алюмосиликатных носителей с синтезированным слоем каталитического волокнистого углерода. II. Синтез углеродных нановолокон на нанесенном Ni-катализаторе. *Кинетика и катализ* 2007;48:800-807.
22. Коваленко Г.А, Рудина Н.А, Чуенко Т.В и др. Приготовление и исследование алюмосиликатных носителей с синтезированным слоем каталитического волокнистого углерода. II. Синтез углеродных нановолокон на нанесенном Со-катализаторе. *Кинетика и катализ* 2007;48:808-815.
23. Коваленко Г.А, Чуенко Т.В, Рудина Н.А и др. Приготовление и исследование алюмосиликатных носителей с синтезированным слоем каталитического волокнистого углерода. III. Синтез углеродных нановолокон на Ni, нанесенном на оксид алюминия. *Кинетика и катализ* 2008;49:529-538.
24. Цивадзе А.Ю, Тарасевич М.Р, Андреев В.Н и др. Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)* 2006;L:109-114.
25. Travitsky N, Ripenbein T, Golodnitsky D and et.al. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells. *J Power Source* 2006;161:782-789.
26. Shukla A.K, Jackson C.L, Scott K and et.al. An improved-performance liquid-feed solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cell operating at near-ambient conditions. *Electrochem. Acta* 2002;47:3401-3407.

## **Використання водню**

27. Цивадзе А.Ю, Тарасевич М.Р, Андреев В.Н и др. Неплатиновые катализаторы для электроокисления биоэтанола и топливные элементы на их основе. Альтернативная энергетика и экология 2004;48:57-62.
28. Arbizzani C, Beninati S, Soavi F and et.al. Supported PtRu on mesoporous carbons for direct methanol fuel cells. J Power Source 2008;185:615-620.
29. Zhang Y, Zhang H, Ma Y and et.al. A novel bifunctional electrocatalyst for unitized regenerative fuel cell. J Power Source 2010;195:142-145.
30. Miao F, Tao B, Sun Li and et.al. Preparation and characterization of novel nickel-palladium electrodes supported by silicon microchannel plates for direct methanol fuel cells. J Power Source 2010;195:146-150.
31. Bambagioni V, Bianchini C, Filippi J and et.al. Ethanol oxidation on electrocatalysts obtained by spontaneous deposition of palladium onto nickel-zinc materials. ChemSusChem 2009;2:99-112.
32. Bianchini C, Bambagioni V, Filippi J and et.al. Selective oxidation of ethanol to acetic acid in highly efficient polymer electrolyte membrane-direct ethanol fuel cells. Electrochem. Commun 2009;11:1077-1080.
33. Ionita M.I, Ene N. Dimethyl-ether, an alternative fuel in a direct fuel cell with proton exchange membrane. Revista de Chimie 2006;57:271-275.
34. Стихин А.С, Матренин В.И, Щипачов И.В и др. Применение нанокompозитов на основе никеля и серебра, капсулированных в углерод, в качестве катализаторов топливных элементов. II Международный форум «Водородные технологии для развивающегося мира» М;2008. с. 120-123.
35. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М: ИЛ; 1948. с. 781.
36. Barrett E.P, Joyner L.G, Halenda P.P The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. J. Am. Chem. Soc. 1951;73:373-380.
37. Буянова Н.Е, Гудакова Г.Б, Карнаухов А.П Исследование физико-химических характеристик катализаторов методами газовой хроматографии. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск; 1965. 2. с.55-78.
38. Головки Л.В, Поважный В.А, Назаренко В.А и др. Метилсилирование поверхности высокодисперсного графита. ТЭХ 1992;28:184-186.
39. Ліпатов Ю.С, Шилов В.В, Гомза Ю.П та інш. Рентгенографічні методи вивчення полімерних систем. Київ: Наукова думка; 1982.
40. Vonk C.G FFSAXS's Program for Processing Small-Angle X-ray Scattering Data. Geleen; DSM; 1974. 83 p.

## **Використання водню**

41. Beaucage G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. *J. Appl. Crystallogr.* 1995;28:717-728.
42. Beaucage G. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. *J. Appl. Crystallogr.* 1996;29:134-146.
43. Hyeon-Lee J, Beaucage G, Prausnitz S.E and et.al. Fractal Analysis of Flame-Synthesized Nanostructured Silica and Titania Powders Using Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir.* 1998;14:5751-5756.
44. Шилова О.А, Шилов В.В Наносистеми, наноматеріали нанотехнології. Збірник наукових праць. Київ: Академперіодика; 2003;1:9-83.
45. Шпак А.П, Шилов В.В, Шилова О.А и др. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Часть II. Киев: Академперіодика; 2004. 112 с.
46. Boehm H.P Chemical identification of surface groups. *Adv. Catal. And Relat. Subj.* 1966;16:179-274.
47. Колышкин Д.А, Михайлова К.К Активные угли. Справочник. Л.: Химия; 1972. 56 с.
48. Гомза Ю.П, Головка Л.В, Шпак А.П и др. Изучение структуры нанопористых углеродных адсорбентов методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 2005;3:257-275
49. Vasiliev A.N, Golovko L.V, Povazhny V.A and et.al. Functionalized nanoporous carbon as a catalyst for Suzuki coupling reactions. *Microporous and Mesoporous Materials* 2007;101:342-347.
50. Гомза Ю.П, Головка Л.В, Несін С.Д та інші Особливості структури нанопоруватих вуглецевих матеріалів, отриманих методом темплатного синтезу. Полімерний журнал 2005;27:143-153.
51. Пат. 82306 Україна. Спосіб одержання адсорбенту. Головка Л.В, Поважний В.А. Заявл. 25.05.2007. Опубл. 25.03.2008.
52. Iwahara H., Matsumoto H., Takeuchi K. Electrochemical dehumidification using proton conducting ceramics. *Solid State Ionics* 2000;136-137:133-138.
53. Hamakawa H., Hibino T., Iwahara H. Electrochemical Methane Coupling Using Protonic Conductors. *J. Electrochem. Soc.* 1993;140:459-462.
54. Бортишевський В.А, Головка Л.В, Шпак А.П та інші Відновлення гідратованих протонів на нікельнановуглецевих катодах. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 2005;3:957-965.
55. Головка Л.В, Гомза Ю.П, Поважний В.А та інші Структура та каталітична активність темплатованого нанопоруватого вуглецевого матеріалу з іммобілізованими нанокластерами нікелю. Полімерний журнал 2008;30:311-318.

## ***Використання водню***

56. Рачій Б. І, Поважний В. А, Мельничук О. В та інші Властивості подвійного електричного шару на межі нанопористого вуглецю та водного розчину КОН. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies* 2009;7:1001—1012.

## ЗМІСТ

Вступ..... 5

### РОЗДІЛ І. ОТРИМАННЯ ВОДНЮ

- 1.1. Отримання водню з використанням енергоакумулюючих речовин (Козін Л.Х., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Данильцев Б.І.) ..... 9
- 1.2. Нові каталізатори для процесів отримання та очищення водню (Стрижак П.Є., Долгіх Л.Ю., Космамбетова Г.Р.)..... 38
- 1.3. Отримання водню шляхом конверсії твердого палива (Дудник О.М., Соколовська І.С.)..... 56
- 1.4. Фотоелектрохімічні системи для отримання і акумулювання водню (Колбасов Г.Я., Щербакова Л.Г.)..... 77
- 1.5. Нові електрохімічні процеси отримання водню (Тітов В.Є., Лопушанська В.А., Бондаренко В.М., Дядюн В.С., Кошечко В.Г.) ..... 92
- 1.6. Отримання та утилізація водню в процесах очищення води (Лозовський О.В., Леденьов І.О., Приходько Р.В., Гончарук В.В.) ..... 114
- 1.7. Отримання водню із використанням плазмових технологій (Жовтянський В.А.)..... 130
- 1.8. Продукування водню мікрowodоростями під дією сонячного світла (Золотарьова О.К., Подорванов В.В., Поліщук О.В., Шнюкова Є.І.)..... 157

### РОЗДІЛ ІІ. ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ

- 2.1. Нові вуглець-металовмісні матеріали для сорбції водню (Лісюк Л.С., Черній В.Я., Чорненька Н.В., Третьякова І.М., Огенко В.М.) ..... 182
- 2.2. Матеріали для зберігання водню на основі супрамолекулярних координаційних сполук (Лампека Я.Д., Цимбал Л.В., Андрійчук І.Л.)..... 201
- 2.3. Механохімічний синтез матеріалів-сорбентів водню (Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Хижун О.Ю., Солонін Ю.М.)..... 218
- 2.4. Матеріали-сорбенти водню на основі магнію (Денис Р.В., Березовець В.В., Завалій І.Ю.)..... 245
- 2.5. Електронна будова і термічна стабільність металогідридів (Добровольський В.Д., Єршова О.Г., Солонін Ю.М.) ..... 266
- 2.6. Нанокompозити магній-вуглець для зберігання водню (Рудь О.Д., Лахник А.М., Уваров В.М.) ..... 287

<b>2.7. Проблеми міцності матеріалів для систем транспортування водню (Дмитрах І.М., Никифорчин Г.М., Сиротюк А.М., Студент О.З., Білий О.Л.) .....</b>	<b>309</b>
<b>2.8. Неруйнівні композиційні матеріали для зберігання водню (Скороход В.В., Братаніч Т.І., Солонін С.М.) .....</b>	<b>324</b>
<b>2.9. Закономірності водневого розтріскування зварних з'єднань ВМНЛ сталей (Ігнатенко О.В., Походня І.К., Степанюк С.М., Синюк В.С.) .....</b>	<b>340</b>

### **РОЗДІЛ III. ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ**

<b>3.1. Термостабільні протон-провідні мембрани для паливних елементів (Шевченко В.В., Клепко В.В.) .....</b>	<b>361</b>
<b>3.2. Наноконпозиційні каталізатори на основі електропровідних полімерів для паливних елементів (Курись Я.І., Додон О.С., Кошечко В.Г., Походенко В.Д.) .....</b>	<b>385</b>
<b>3.3. Електролітні та електродні матеріали для низькотемпературних (600 °С) паливних елементів (Білоус А.Г., В'юнов О.І., Солопан С.О., Коваленко Л.Л.) .....</b>	<b>409</b>
<b>3.4. Керамічна паливна комірка на металокерамічній основі (Васильєв О.Д., Ушкалов Л.М., Коваль О.Ю., Котко А.В., Самелюк А.В., Бричевський М.М., Бродниковський Є.М., Бродниковський Д.М., Головкова М.Є., Прищепа Є.Г.) .....</b>	<b>425</b>
<b>3.5. Міцність і довговічність матеріалів для елементів паливних комірок (Осташ О.П., Василів Б.Д., Івасишин А.Д., Подгурська В.Я.) .....</b>	<b>447</b>
<b>3.6. Наноструктуровані вуглецеві матеріали для паливних елементів (Головко Л.В., Поважний В.А., Мельничук О.В., Ткаченко Т.В.) .....</b>	<b>468</b>

## TABLE OF CONTENTS

Introduction	5
<b>SECTION I. PRODUCTION OF HYDROGEN</b>	
1.1. Production of hydrogen using energy-accumulated materials (Kozin I.Kh., Volkov S.V., Goncharenko S.G., Daniltsev B.I)	9
1.2. New catalysts for the processes of production and purification of hydrogen (Stryzhak P.Ye., Dolgikh L.Yu., Kosmambetova G.R.)	38
1.3. Production of hydrogen by hard fuel conversion (Dudnyk O.M., Sokolovska I.S.)	56
1.4. The photoelectrochemical systems for the hydrogen production and accumulation (Kolbasov G.Ya., Scherbakova L.G. )	77
1.5. New electrochemical processes for hydrogen production (Titov V.Ye., Lopushanska V.A., Bondarenko V.M., Dyadyun V.S., Koshechko V.G. )	92
1.6. Production and utilization of hydrogen during the processes of water purification (Lozovskyi O.V., Ledenev I.O., Prykhodko R.V., Goncharuk V.V. )	114
1.7. Production of hydrogen using plasma technologies (Zhovtyanskyi V.A. )	130
1.8. Production of hydrogen by microweeds under the sunlight radiation (Zolotareva O.K., Podorvanov V.V., Polischuk O.V., Shnyukova Ye.I. )	157
<b>SECTION II. STORAGE OF HYDROGEN</b>	
2.1. New carbon-metal composite materials for the hydrogen sorption (Lysyuk L.S., Cherniy V.Ya., Chornenka N.V., Tretyakova I.M., Ogenko V.M. )	182
2.2. Materials for hydrogen storage based on supramolecular coordinating compounds (Lampeka Ya.D., Tsymbal L.V., Andriychuk I.L. )	201
2.3. Mechano-chemical synthesis of hydrogen sorption materials (Ershova O.G., Dobrovolskyi V.D., Khyzhun O.Yu., Solonin Yu.M.)	218
2.4. Magnesium based hydrogen sorption materials (Denys R.V., Berezovets V.V., Zavalii I.Yu.)	245
2.5. Electronic structure and thermal stability of metal hydrides (Dobrovolskyi V.D., Ershova O.G., Solonin Yu.M.)	266
2.6. Magnesium-carbon nanocomposites for hydrogen storage (Rud O.D., Lakhnyk A.M., Uvarov V.M.)	287
2.7. The problems of materials strength for hydrogen transportation systems (Dmytrakh I.M., Nykyforchyn G.M., Syrotuk A.M., Student O.Z., Bilyi O.L.)	309
2.8. Non-destructive composite materials for hydrogen storage (Skorokhod V.V., Bratanich T.I., Solonin S.M.)	324
2.9. Mechanism of hydrogen cracking in welded constructions from HSA steels (Ignatenko O.V., Pokhodnya I.K., Stepanyuk S.M., Synyuk V.S. )	340
<b>SECTION III. UTILIZATION OF HYDROGEN</b>	
3.1. Thermostable proton-conductive membranes for fuel cells (Shevchenko V.V., Klepko V.V.)	361
3.2. Nanocomposite catalysts based on electro conductive polymers for fuel cells (Kurys Ya.I., Dodon O.S., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D.)	385
3.3. Electrolyte and electrode materials for low temperature (600 °C) fuel cells (Bilous A.G., Vyunov O.I., Solopan S.O., Kovalenko L.L.)	409
3.4. Ceramic fuel cell on the base of metal and ceramic (Vasilyev O.D., Ushkalov L.M., Koval O.Yu., Kotko A.V., Samelyuk A.V., Brychevskyi M.M., Brodnykovskyi Ye.M., Brodnykovskyi D.M., Golovkova M.Ye., Pryshepa Ye.G.)	425
3.5. Strength and service life of materials for fuel cells (Ostash O.P., Vasylyiv B.D., Ivasyshyn A.D., Podgurska V.Ya.)	447
3.6. The nanostructured carbon materials for fuel elements (Golovko L.V., Povazhnyi V.A., Melnychuk O.V., Tkachenko T.V. )	468