



ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ

*Розвиток наукових засад отримання,
зберігання та використання водню в системах
автономного енергозабезпечення*

**Приготування зразків та встановлення характеристик
активованих сплавів на основі алюмінію для алюмоводневого
генератора водню. Розробка та виготовлення необхідних
комплектуючих для експериментальних зразків воднево-
повітряних паливних комірок**

**проект № 16-20
другий етап**

Науковий керівник: зав. ла.б., д.х.н. Пірський Ю.К.

Виконавці : с.н.с., Манілевич Ф.Д., інж-техн. 1к. Панчишин Т.М., інж-техн. 1к. Куций А.В.,
інж-техн. 1к. Данильцев Б.І., пров. інж. Богданова А.К.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

Грудень 2020



Метою досліджень на другому етапі робіт за проектом було:

Приготування зразків активованих сплавів на основі алюмінію для алюмоводневого генератора водню, здатних виділяти водень з води без додаткового підігріву.

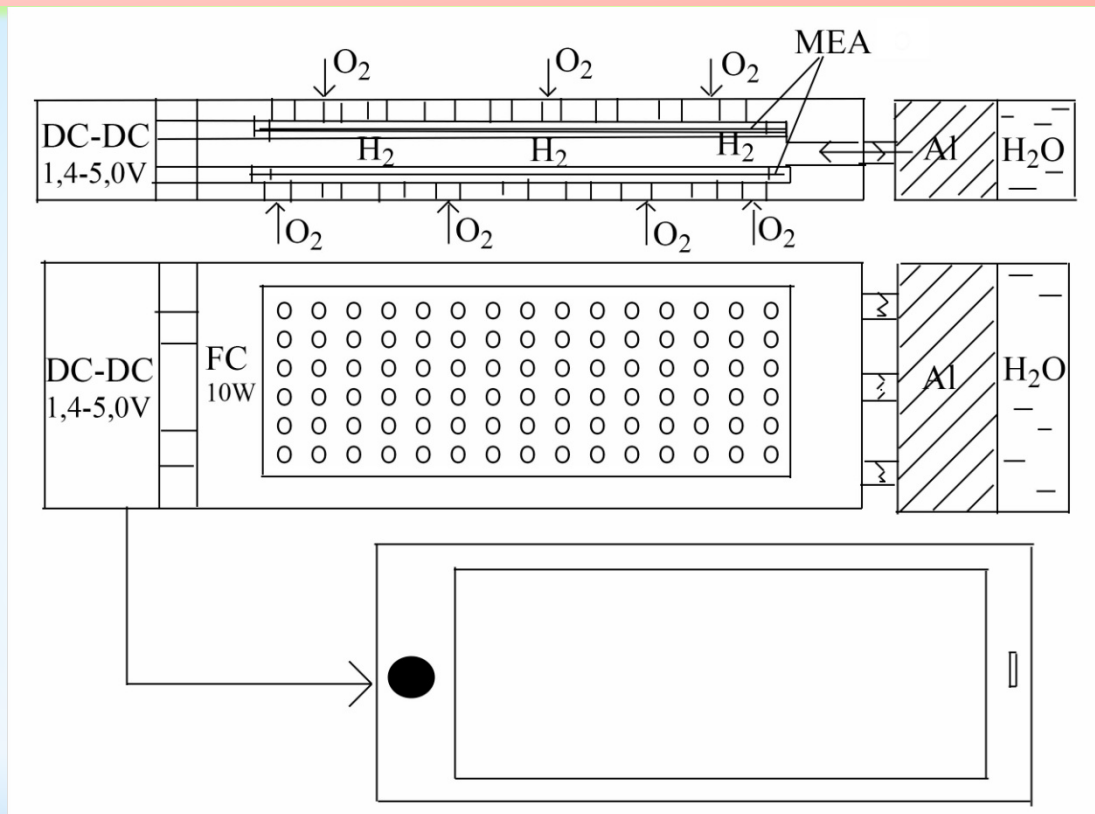
Встановлення характеристик процесу генерації водню при різних навантаженнях та нормах споживання водню в паливній комірці.

Розробка та виготовлення необхідних комплектуючих та компонентів (деталі корпусу комбінованої паливної комірки, герметичних прокладок мембранно-електродного блока) для експериментальних зразків комбінованих воднево-повітряних комірок та їх батарей.

Задачі 2-го етапу:

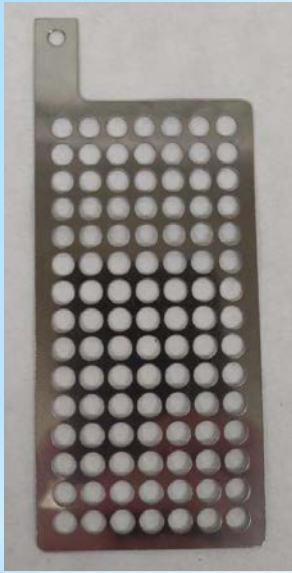
- приготувати зразки активованих сплавів на основі алюмінію для алюмоводневого генератора водню;
- встановити значення виходу водню та тривалості гідролізу сплавів при різних температурах та часу;
- розробити та виготовити необхідні комплектуючі та компоненти (деталі корпусу комбінованої паливної комірки, герметичних прокладок мембранно-електродного блока) для експериментальних зразків воднево-повітряних комірок та їх батарей

Схема автономного зарядного устройства на основе топливных элементов и алюмоводородного генератора



Воднево-повітряна паливна комірka буде житись воднем від генератора водню гідролізного типу, в якому в якості енергоакумулюючої речовини буде використаний активований алюміній у вигляді порошку. Під час гідролізу порошоків активованого алюмінію при кімнатній температурі буде генеруватись водень з води в кількості, достатній для живлення паливних комірок або їхніх батарей і забезпечення роботи автономного джерела електроенергії. В результаті активації на поверхні зерен порошоків активованого алюмінію утворюються його сплави з легуючими елементами, що робить можливим взаємодію алюмінію з водою.

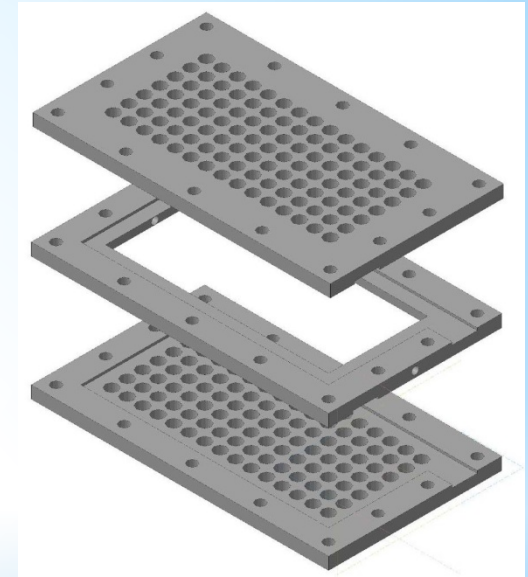
Розробка та виготовлення необхідних комплектуючих та компонентів комбінованої паливної комірки



Струмopідвід для комбінованої паливної комірки



Комбінована паливна комірка для зарядного пристрою з енергоакумлюючими матеріалами (на основі алюмінію)



Деталі комбінованої паливної комірки

Розроблені та виготовленні необхідні комплектуючі та компоненти (деталі корпусу комбінованої паливної комірки, герметичні прокладки мембранно-електродного блоку) для експериментальних зразків воднево-повітряних комірок та їх батарей.

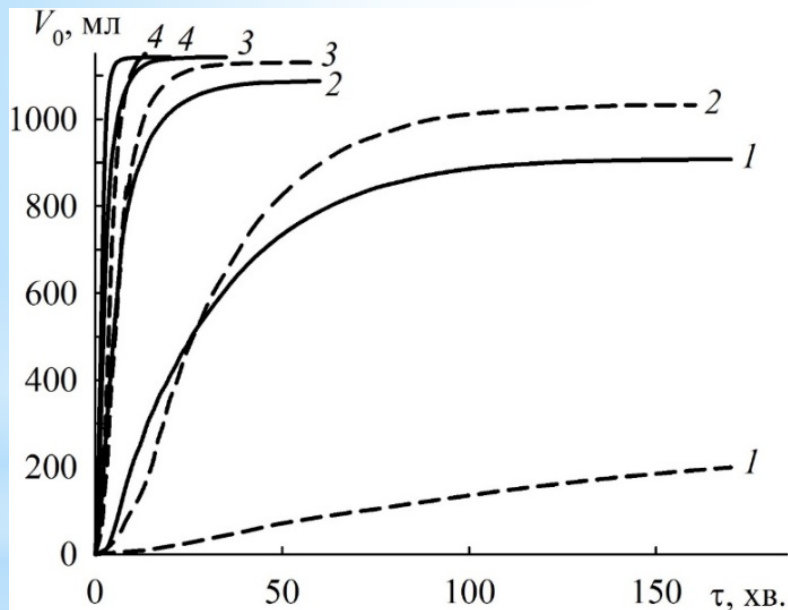


Комбінована паливна комірка в зборі

Вплив добавки цинку на закономірності гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом GaInSn

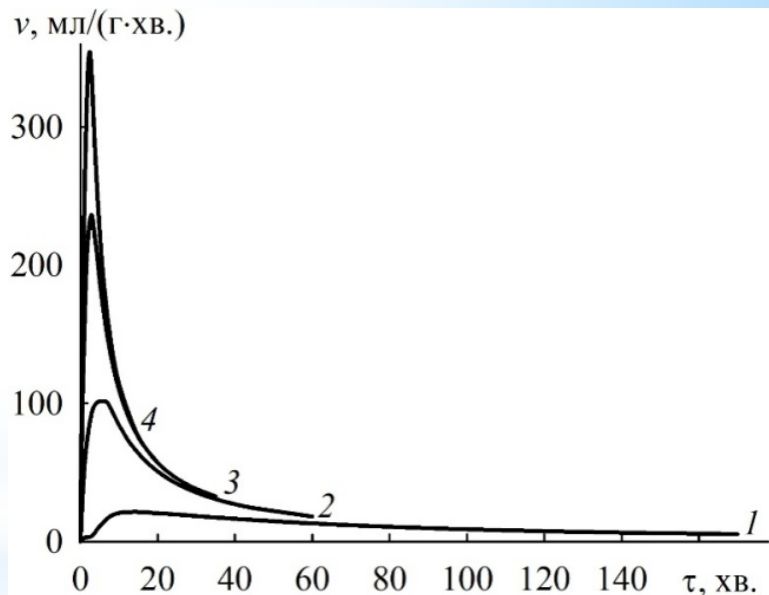
T_{III} евтектики GaInSn = 10.7 ± 0.3 °C Плавка Al в електропечі: 30 хв., 850-900°C, Ar, мішалка.
Волюмометричне визначення водню при T_{III} евтектики GaInSnZn ≈ 3 °C Вилив в алюмінієву або графітову форму. гідролізі, приведення до нормальних умов.

Залежності об'єму виділеного водню від тривалості гідролізу



(---) — 95 мас.% Al + 5 мас.% GaInSn.
(—) — 92 мас.% Al + 5 мас.% GaInSn + 3 мас.% Zn.

Залежності середньої швидкості виділення водню від тривалості гідролізу сплаву 92 мас.% Al + 5 мас.% GaInSn + 3 мас.% Zn



Значення виходу водню та тривалості гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом GaInSn

Значення виходу водню та тривалості гідролізу сплавів 95 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn та 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn

Сплав	Температура, °C			
	25	40	55	70
	Вихід водню, % / Тривалість гідролізу, хв.			
95 мас.% Al + 5 мас.% Ga-In-Sn	19.5 / 320	87.3 / 147	95.6 / 50	98.8 / 23
92 мас.% Al + 5 мас.% Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn	79.3 / 170	95.0 / 60	99.8 / 35	99.8 / 20

Введення в сплав Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn добавки цинку (3 мас.%) приводить до значного зростання швидкості його гідролізу і виходу водню при температурах 25 та 40°C.

Механохімічна активація поверхні алюмінієвих порошків

Порошки алюмінію:

ПА-4: несферичний, розмір частинок <100 мкм; АСД-1: сферичний, розмір частинок <30 мкм.

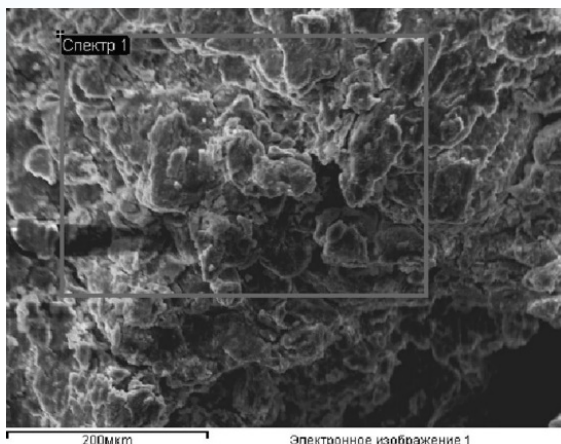
Евтектичний сплав GaInSn:

Склад (мас.%): Ga - 67, In - 22, Sn - 11. Температура плавлення: $10,7 \pm 0,3$ °С. Вміст у вихідній суміші: 5 мас.%

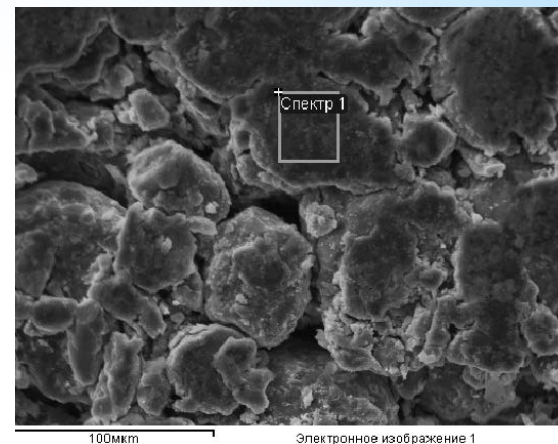
Порошки алюмінію перетирали разом з евтектикою GaInSn у планетарному кульовому млині (Fritsch Pulverisette P6) зі сталевими кульками протягом 1 год. при 400 об./хв. (ПА-4) або 4 год. (АСД-1) та в керамічній ступці вручну.



Фото грудки, утвореної у млині активованим алюмінієвим порошком.



СЕМ-фото поверхні грудки, утвореної активованим порошком ПА-4: Al - 89.5, Ga - 4.8, In - 3.4, Sn - 2.3 мас.%.
200мкм
Електронное изображение 1

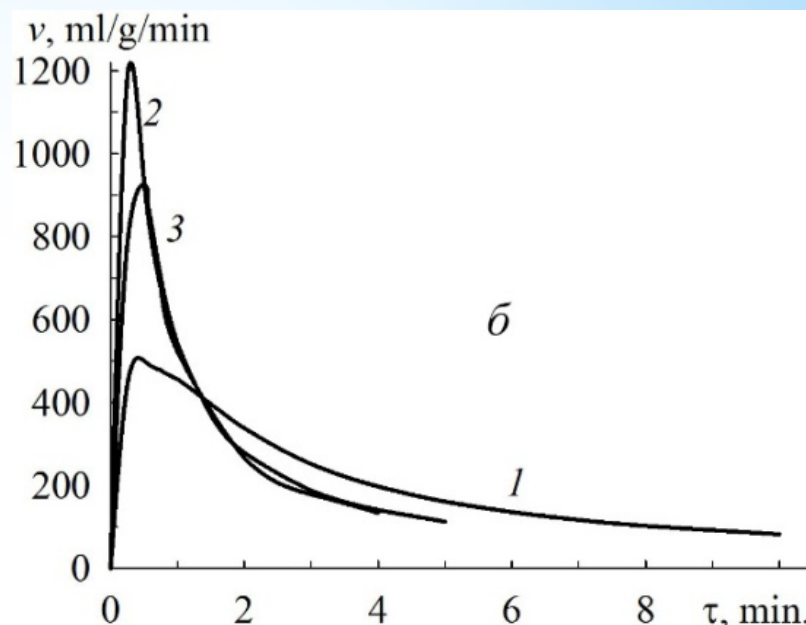
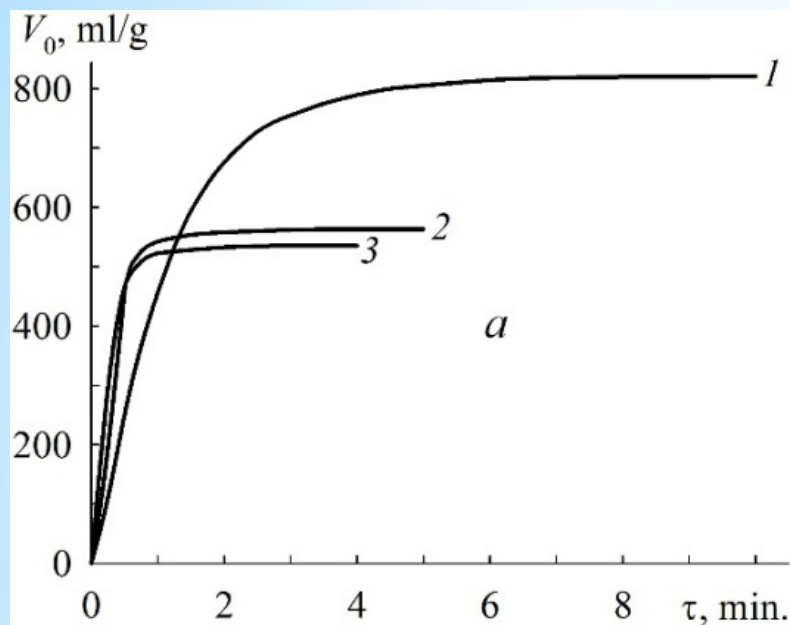


СЕМ-фото поверхні грудки, утвореної активованим порошком АСД-1: Al - 83.5, Ga - 8.9, In - 4.9, Sn - 2.7 %.
100мкм
Електронное изображение 1

У планетарному млині лише частина активованих порошків утворювала грудку з евтектикою GaInSn, та прилипла до стінки млина. Решта порошків знаходились на дні млина.

Грудки були збагачені евтектичним сплавом ($\gg 5$ мас.%), локалізованим на поверхні зерен алюмінію, але розподілені дуже нерівномірно. У керамічній ступці грудочки алюмінієвого порошку з евтектикою не утворювались.

Дослідження кінетики гідролізу водню алюмінієвих порошоків отриманих механохімічною активацією



Залежності об'єму виділеного водню (а) та середньої швидкості його виділення (б) від тривалості гідролізу при 25°C наступних порошоків: 1 - ПА-4, активований у ступці; 2 - АСД-1, активований у млині; 3 - ПА-4, активований у млині.

Механохімічна активація алюмінієвих порошоків евтектикою GaInSn (5 мас.%) у планетарному кульовому млині та в керамічній ступці дозволяє отримувати матеріали, здатні виділяти водень з води з високою швидкістю при температурі 25°C.

Порошки алюмінію, які утворювали грудки у млині, реагували з водою швидше, ніж порошок, розтертий у ступці, але вихід водню при гідролізі останнього порошку був вищим, ніж при гідролізі порошоків, розтертих у млині.

В И С Н О В К И

1. Розроблено зразки низькотемпературних воднево-повітряних паливних комірок на основі високоефективних мембранно-електродних блоків нового покоління та виготовлено необхідні комплектуючі та компоненти (деталі корпусу комбінованої паливної комірки, герметичні прокладки, мембранно-електродний блок). Така воднево-повітряна паливна комірка буде живитись воднем від генератора водню гідролізного типу, в якому в якості енергоакумулюючої речовини буде використаний активований алюміній у вигляді порошку.

2. Показано, що в результаті активації на поверхні зерен порошоків активованого алюмінію утворюються його сплави з легуючими елементами, що робить можливим взаємодію алюмінію з водою. Введення в сплав Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn добавки цинку (3 мас.%) приводить до значного зростання швидкості його гідролізу і виходу водню при температурах 25 та 40°C.

3. Проведено активацію порошоків алюмінію марок ПА-4 та АСД-1 евтектичним сплавом Ga-In-Sn (5 мас.%) шляхом перетирання у кульовому планетарному млині зі сталевими кульками протягом 1 години (ПА-4) або протягом 4 годин (АСД-1) при швидкості обертання 400 об./хв. або в керамічній ступці вручну. Встановлено, що частина порошоків, активованих у млині, утворювала грудки, які, згідно даних, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопа EVO 40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy, збагачені евтектикою Ga-In-Sn (\gg 5 мас.%), локалізованою на поверхні зерен алюмінію. Зерна порошку, які не увійшли до складу грудок, на своїй поверхні мали незначну кількість евтектичного сплаву (\ll 5 мас.%).

4. Досліджені закономірності гідролізу отриманих порошоків при 25°C шляхом періодичного визначення об'єму водню, що виділявся під час гідролізу у волюмометричній установці. Встановлено, що механохімічна активація алюмінієвих порошоків евтектикою GaInSn (5 мас.%) у планетарному кульовому млині та в керамічній ступці дозволяє отримувати матеріали, здатні виділяти водень з води з високою швидкістю при температурі 25°C, але розподіл евтектичного сплаву в матеріалах, отриманих у млині, є дуже нерівномірним.

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ПРОЕКТОМ 2020 р.

1. Manilevich F.D., Pirskyu Yu.K., Danil'tsev B.I., Kutsyi A.V., Yartys V.A. Studies of the hydro-lysis of aluminum activated by additions of Ga-In-Sn eutectic alloy, bismuth or antimony // **Materials Science**. – 2020. – V. 55, No 4. – P. 536-547.
2. Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К., Куций А.В., Данильцев Б.І. Закономірності гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn та цинком // **Укр. хім. журн.** – 2020. – Т. 86, № 2. – С.63-77. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.2.2020.63-77>
3. Пірський Ю.К., Манілевич Ф.Д., Панчишин Т.М., Колосовський Я.В. Мембранно-електродний блок для воднево-повітряного паливного елемента з протон-обмінною мембраною // **ВІДНОВЛЮВАНА ЕНЕРГЕТИКА ТА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНІСТЬ У ХХІ СТОЛІТТІ**: Мат-ли ХХІ міжнародн. наук.-практичної конф. (Київ,14-15 травня 2020 р.). – К.: Інтерсервіс, 2020. – С. 224-227.
4. Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К., Куций А.В., Данильцев Б.І. Вплив цинку на гідроліз алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn // **ВІДНОВЛЮВАНА ЕНЕРГЕТИКА ТА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНІСТЬ У ХХІ СТОЛІТТІ**: Мат-ли ХХІ міжнародн. наук.-практичної конф. (Київ,14-15 травня 2020 р.). – К.: Інтерсервіс, 2020. – С. 239-242.
5. Пірський Ю.К., Манілевич Ф.Д., Панчишин Т.М., Колосовський Я.В., Алабут О.Г. Вплив полівінілпіролідону на синтез і каталітичні властивості платиновмісних каталізаторів електровідновлення кисню // **Укр. хім. журн.** – 2020. – Т. 86, № 7. – С. 53-64. doi: 10.33609/2708-129X.86.7.2020.53-64
6. Manilevich F.D., Pirskyv Yu.K., Kutsyi A.V., Bereszovets V.V. Mechanical activation of the surface of aquminium powders and regularities of their hydrolysis. Proceedings of **UKRAINIAN CONFERENCE WITH INTERNATIONAL PARTICIPATION “CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE” DEDICATED TO THE 90TH BIRTHDAY OF ALEKSEY CHUIKO, ACADEMICIAN OF NAS OF UKRAINE**. 21-23 October 2020. – Kyiv, 2020. – P. 117.
7. Пірський Ю.К., Манілевич Ф.Д., Панчишин Т.М., Данильцев Б.І., Богданова А.К., Куций А.В "Приготування зразків та встановлення характеристик активованих сплавів на основі алюмінію для алюмоводневого генератора водню. Розробка та виготовлення необхідних комплектуючих для експериментальних зразків воднево-повітряних паливних комірок" // **"ВОДЕНЬ І ПАЛИВНІ КОМІРКИ В СИСТЕМАХ АВТОНОМНОГО ЕНЕРГОЗАБЕЗПЕЧЕННЯ"** Наукова звітна сесія. Тези доповідей та програма сесії. ХХ грудня 2020 року. – Київ, 2020.



**Інститут загальної та
неорганічної хімії ім.
В.І.Вернадського НАН
України**

**Vernadsky Institute of
general and inorganic
chemistry of the
Ukrainian National
Academy of Sciences**

**prospekt Akademika
Palladina, 32/34,
03142-Kiev,
Ukraine**

